



TESIS - SK 092402

# **SINTESIS Ni-HKUST-1 SECARA SOLVOTERMAL DENGAN PENAMBAHAN MODULATOR ASAM ASETAT SERTA AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS**

FARHAN FIKRI SAFII  
NRP. 1413 201 015

DOSEN PEMBIMBING  
Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK  
JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015



TESIS - SK 092402

# **SYNTHESIS Ni-HKUST-1 BY SOLVOTHERMAL WITH ADDING MODULATOR ACETIC ACID AND THE ACTIVITY AS CATALYST**

FARHAN FIKRI SAFII  
NRP. 1413 201 015

SUPERVISOR  
Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.

MASTER PROGRAM  
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY  
CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF MATHEMATIC AND NATURAL SCIENCE  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015


Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Magister Sains (M.Si)  
di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya


oleh  
Farhan Fikri Safii  
NRP. 1413201015

Tanggal Ujian : 04 Januari 2016  
Periode Wisuda : Maret 2016

Disetujui Oleh :

  
1. Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.  
NIP. 19600622 198603 2 002

(Pembimbing)

  
2. Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani  
NIP. 19641224 198903 2 002

(Penguji)

  
3. Dr. Fahimah Martak, M.Si.  
NIP. 19660703 199102 2 001

(Penguji)

Direktur Program Pascasarjana,

  
Prof. Ir. Djauhar Manfaat, M.Sc., Ph.D.  
NIP. 19601202 198701 1 001





# SINTESIS Ni-HKUST-1 SECARA SOLVOTERMAL DENGAN PENAMBAHAN MODULATOR ASAM ASETAT SERTA AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS

Nama mahasiswa : Farhan Fikri Safii  
NRP : 1413201015  
Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.

## ABSTRAK

Pada penelitian ini material HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan variasi rasio mol Ni/Cu sebesar 0/20, 1/19, 2/18, 4/16 dan 6/14 serta penambahan 2 mmol asam asetat sebagai modulator telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 12 jam. Struktur dan morfologi Ni-HKUST-1 memiliki kesamaan dengan HKUST-1, yang dibuktikan dengan hasil karakterisasi XRD, FT-IR dan SEM. Masuknya ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  dalam HKUST-1 dibuktikan dengan hasil karakterisasi SEM-EDX. Hasil karakterisasi dengan adsorpsi-desorpsi  $\text{N}_2$  menunjukkan luas permukaan Ni-HKUST-1 lebih besar dibandingkan dengan HKUST-1. Penambahan modulator asam asetat mampu meningkatkan kristalinitas, memperbesar luas permukaan dan memperkecil ukuran partikel HKUST-1. Hasil uji aktivitas menunjukkan bahwa Ni-HKUST-1 aktif untuk katalis esterifikasi PFAD. Doping ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan penambahan modulator dapat meningkatkan konversi FFA dan *yield* biodiesel.

**Kata kunci:** *Metal Organik Frameworks*, HKUST-1, Ni-HKUST-1, Katalis.



# SYNTHESIS Ni-HKUST-1 BY SOLVOTHERMAL WITH ADDING MODULATOR ACETIC ACID AND THE ACTIVITY AS CATALYST

Name : Farhan Fikri Safii  
NRP : 1413201015  
Supervisor : Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.

## ABSTRACT

HKUST-1 and Ni-HKUST-1 materials with various Ni/Cu mol ratio, i.e. 0/20, 1/19, 2/18, 4/16 and 6/14 and the addition of 2 mmol acetic acid as the modulator have been successfully synthesized by the solvothermal method at 120 °C for 12 hours. XRD, FT-IR, SEM and TGA characterization show that structure and morphology of Ni-HKUST-1 are similar with HKUST-1. The existence of Ni<sup>2+</sup> metal ions in HKUST-1 are evidenced by the results of SEM-EDX characterization. Characterization with N<sub>2</sub> adsorption-desorption show that specific surface area of Ni-HKUST-1 is greater than HKUST-1. The addition of acetic acid modulator is able to improve the crystallinity, enlarge a specific area and reduce the particle's size of HKUST-1. Catalytic activity test showed that the Ni-HKUST-1 is active for esterification PFAD reaction. Doping Ni<sup>2+</sup> ions and the addition of modulator may increase the conversion of FFA and yield of biodiesel.

**Keywords** : Metal Organic Frameworks, HKUST-1, Ni-HKUST-1, Catalyst



## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga kami dapat menyelesaikan penyusunan tesis yang berjudul “SINTESIS Ni-HKUST-1 SECARA SOLVOTERMAL DENGAN PENAMBAHAN MODULATOR ASAM ASETAT SERTA AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS” Tesis ini disusun untuk melengkapi salah satu syarat dalam menyelesaikan studi pada Program S-2 Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penyusunan tesis ini dapat selesai karena adanya kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D. selaku dosen pembimbing tesis yang senantiasa memberikan bimbingan, masukan, saran, arahan dan selalu memberikan motivasi dalam penyelesaian proposal penelitian ini.
2. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku Kaprodi Magister Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
3. Prof. Dr. Didik Prasetyoko M.Sc., selaku ketua Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
4. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia, FMIPA-ITS.
5. DIKTI yang memberikan dana beasiswa program pascasarjana dalam negeri selama perkuliahan.
6. Kedua orang tua dan keluarga yang selalu memberikan doa dan dukungan.
7. Teman-teman grup riset laboratorium Kimia Material dan Energi (KME).
8. Teman-teman Program Pascasarjana Kimia angkatan 2013 - 2014 dan semua pihak yang telah berpartisipasi dalam penyelesaian proposal tesis ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan tesis ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu segala macam kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan demi perbaikan selanjutnya.

Surabaya, Agustus 2015

Penulis



## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERSETUJUAN.....	iii
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vii
KATA PENGANTAR.....	ix
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xv
DAFTAR TABEL.....	xvii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xix
<b>BAB 1 PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 Metal Organik Framework (MOF).....	5
2.2 HKUST-1.....	7
2.3 Sintesis HKUST-1.....	8
2.3.1 Hidrotermal.....	9
2.3.2 <i>Microwave</i> .....	10
2.3.3 Pengadukan pada suhu ruang.....	10
2.3.4 Solvothermal.....	10
2.4 Karakterisasi.....	12
2.4.1 XRD ( <i>X-Ray-Diffraction</i> ).....	12
2.4.2 FT-IR ( <i>Fourier Transform Infra Red</i> ).....	14
2.4.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	14
2.4.4 TGA ( <i>Thermal Gravimetri Analysis</i> ).....	16
2.4.5 SEM ( <i>Scanning Electron Microscope</i> ).....	17
2.5 Katalis.....	18



2.6	Modifikasi Metal Organik Framework.....	19
2.6.1	Doping Ion Logam.....	19
2.6.2	Penambahan Modulator.....	19
BAB 3	METODE PENELITIAN	
3.1	Alat dan Bahan.....	23
3.1.1	Alat.....	23
3.1.2	Bahan.....	23
3.2	Prosedur Kerja	
3.2.1	Sintesis HKUST-1.....	23
3.2.2	Sintesis Ni-HKUST-1.....	24
3.3	Karakterisasi	
3.3.1	XRD ( <i>X-Ray-Diffraction</i> ).....	25
3.3.2	FT-IR ( <i>Fourier Transform Infra Red</i> ).....	25
3.3.3	SEM ( <i>Scanning Electron Microscope</i> ).....	25
3.3.4	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	26
3.3.5	TGA ( <i>Thermal Gravimetri Analysis</i> ).....	26
3.3.6	Uji Katalitik Esterifikasi PFAD.....	26
3.3.7	Analisis Kadar <i>free fatty acid</i> (FFA).....	26
3.3.8	Analisis Biodiesel Hasil Esterifikasi PFAD.....	27
3.3.9	Perhitungan Aktivitas dan Selektivitas Katalis.....	28
BAB 4	HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1	Sintesis HKUST-1 dan Ni-HKUST-1	
4.1.1	Sintesis HKUST-1.....	29
4.1.2	Sintesis HKUST-1 dengan Penambahan Modulator Asam Asetat.....	31
4.1.3	Sintesis Ni-HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan modulator.....	32
4.2	Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis.....	34
4.2.1	Hasil karakterisasi dengan X-Ray diffraction (XRD)....	35
4.2.2	Hasil karakterisasi dengan spektrofotometer <i>fourier transform infrared</i> (FT-IR).....	42



4.2.3	Hasil karakterisasi dengan <i>scanning electron microscope-energy dispersive X-ray</i> (SEM-EDX).....	44
4.2.4	Hasil karakterisasi dengan <i>thermal gravimetric analysis</i> (TGA) .....	50
4.2.5	Hasil karakterisasi dengan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen.....	53
4.3	Hasil esterifikasi Palm Fatty Acid Destilated (PFAD).....	56
BAB 5	Kesimpulan dan Saran .....	61
5.1	Kesimpulan .....	61
5.2	Saran .....	61
DAFTAR PUSTAKA .....		63
LAMPIRAN .....		67
Biodata Penulis .....		95



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema pembentukan metal organik framework .....	6
Gambar 2.2	<i>Secondary building unit</i> dari $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ .....	7
Gambar 2.3	Struktur metal organik framework .....	8
Gambar 2.4	Skema reaksi untuk sintesis HKUST-1 .....	9
Gambar 2.5	Prinsip dasar difraksi sinar-X .....	12
Gambar 2.6	Pola X-ray diffraction dari HKUST-1 .....	13
Gambar 2.7	Pola <i>X-ray diffraction</i> dari HKUST-1 pada berbagai temperatur .....	13
Gambar 2.8	Spektra FT-IR HKUST-1 .....	14
Gambar 2.9	Tipe isoterm adsorpsi .....	15
Gambar 2.10	Isothermal adsorpsi-deesorpsi $\text{N}_2$ dan distribusi ukuran pori dari HKUST-1 .....	16
Gambar 2.11	Kurva TG-DTA dari HKUST-1 .....	17
Gambar 2.12	Hasil karakterisasi dengan SEM .....	18
Gambar 2.13	Perbandingan metode konvensional dengan metode koordinasi modulasi .....	20
Gambar 3.1	Temperatur terprogram pada kolom GC untuk analisis .....	27
Gambar 4.1	Proses sintesis HKUST-1 .....	30
Gambar 4.2	Padatan hasil sintesis HKUST-1 dan HKUST-Mod .....	31
Gambar 4.3	Padatan hasil sintesis Ni-HKUST-1 .....	32
Gambar 4.4	Kurva massa padatan hasil sintesis terhadap jumlah mol Ni ...	34
Gambar 4.5	Pola difraktogram dari padatan hasil sintesis tanpa penambahan modulator .....	36
Gambar 4.6	Pola difraktogram dari padatan hasil sintesis dengan penambahan modulator .....	37
Gambar 4.7.	Kurva ukuran partikel HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 terhadap jumlah mol Ni .....	41
Gambar 4.8	Spektra FT-IR HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dan $\text{H}_3\text{BTC}$ .....	43
Gambar 4.9.	Morfologi HKUST-1 .....	45
Gambar 4.10	Morfologi Ni(1)-HKUST-1 .....	45



Gambar 4.11	Morfologi Ni(4)-HKUST-1 .....	46
Gambar 4.12	Morfologi HKUST-Mod .....	47
Gambar 4.13	Morfologi Ni(1)-HKUST-Mod .....	47
Gambar 4.14	Morfologi Ni(4)-HKUST-Mod .....	48
Gambar 4.15	Termogram HKUST-1 .....	50
Gambar 4.16	Termogram Ni(6)-HKUST-1 .....	51
Gambar 4.17	Termogram HKUST-Mod .....	52
Gambar 4.18	Termogram Ni(6)-HKUST-Mod .....	52
Gambar 4.19	Kurva isothermal adsorpsi desorpsi N <sub>2</sub> .....	54
Gambar 4.20	Grafik distribusi ukuran pori .....	56
Gambar 4.21	Kurva konversi FFA hasil esterifikasi PFAD .....	58
Gambar 4.22	Kromatogram hasil esterifikasi PFAD dengan katalis HKUST-1 .....	58
Gambar 4.23	Kromatogram hasil esterifikasi PFAD dengan katalis Ni(5)- HKUST-Mod .....	59



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Sintesis HKUST-1 dengan berbagai metode yang telah dilaporkan	11
Tabel 3.1 Variasi rasio mol Ni/Cu dan modulator asam asetat.....	25
Tabel 4.1 Massa Padatan Hasil Sintesis Setelah Pencucian.....	33
Tabel 4.2 Puncak karakterisasi dan derajat kristalinitas dari padatan hasil sintesis .....	39
Tabel 4.3. Ukuran partikel HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan dan tanpa modulator.....	41
Tabel 4.4 Bilangan gelombang yang muncul pada HKUST-1 referensi dan hasil sintesis.....	42
Tabel 4.5. Ukuran partikel hasil SEM HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan dan tanpa modulator .....	48
Tabel 4.6 Komposisi Berat Hasil Analisis Dengan EDX .....	49
Tabel 4. 7 Persentase pengurangan berat padatan hasil sintesis .....	53
Tabel 4.8 Karakterisasi Pori Material HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan Metode BET .....	55
Tabel 4.9 Konversi FFA hasil esterifikasi PFAD .....	57
Tabel 4.10. Distribusi metil ester .....	59



## DAFTAR LAMPIRAN

1. Sintesis HKUST-1 .....	67
2. Sintesis HKUST-1 dengan Modulator Asam Asetat .....	68
3. Sintesis Ni-HKUST-1 .....	69
4. Sintesis Ni-HKUST-1 dengan Modulator Asam Asetat .....	70
5. Perhitungan massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pada senyawa HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 .....	71
6. Dikfraktogram dari sampel HKUST-1 .....	73
7. Dikfraktogram dari sampel Ni(1)-HKUST-1 .....	73
8. Dikfraktogram dari sampel Ni(2)-HKUST-1 .....	73
9. Dikfraktogram dari sampel Ni(4)-HKUST-1 .....	74
10. Dikfraktogram dari sampel Ni(6)-HKUST-1 .....	74
11. Dikfraktogram dari sampel HKUST-Mod .....	74
12. Dikfraktogram dari sampel Ni(1)-HKUST-Mod .....	75
13. Dikfraktogram dari sampel Ni(2)-HKUST-Mod .....	75
14. Dikfraktogram dari sampel Ni(4)-HKUST-Mod .....	75
15. Dikfraktogram dari sampel Ni(6)-HKUST-Mod .....	76
16. Perhitungan kristalinitas relatif dan ukuran partikel .....	76
17. Spektra dari sampel HKUST-1 .....	78
18. Spektra dari sampel HKUST-Mod .....	79
19. Spektra dari sampel Ni(6)-HKUST-1 .....	79
20. Spektra dari sampel Ni(6)-HKUST-Mod .....	80
21. Spektra dari $\text{H}_3\text{BTC}$ .....	80
22. Hasil Analisis SEM dari sampel HKUST-1 .....	81
23. Hasil Analisis EDX dari sampel HKUST-1 .....	81
24. Hasil Analisis SEM dari sampel HKUST-Mod .....	82
25. Hasil Analisis EDX dari sampel HKUST-Mod .....	82
26. Hasil Analisis SEM dari sampel Ni(1)-HKUST-1 .....	83
27. Hasil Analisis EDX dari sampel Ni(1)-HKUST-1 .....	83
28. Hasil Analisis SEM dari sampel Ni(1)-HKUST-Mod .....	84



29. Hasil Analisis EDX dari sampel Ni(1)-HKUST-Mod .....	84
30. Hasil Analisis SEM dari sampel Ni(4)-HKUST-1 .....	85
31. Hasil Analisis EDX dari sampel Ni(4)-HKUST-1 .....	85
32. Hasil Analisis SEM dari sampel Ni(4)-HKUST-Mod .....	86
33. Hasil Analisis EDX dari sampel Ni(4)-HKUST-Mod .....	86
34. Kurva TGA dari sampel HKUST-1 .....	87
35. Kurva TGA dari sampel HKUST-Mod .....	87
36. Kurva TGA dari sampel Ni(6)-HKUST-1 .....	87
37. Kurva TGA dari sampel Ni(6)-HKUST –Mod .....	88
38. Grafik Isoterm linier BET dari sampel HKUST-1 .....	89
39. Grafik Isoterm linier BET dari sampel HKUST-Mod .....	90
40. Grafik Isoterm linier BET dari sampel Ni(1)-HKUST-1 .....	91
41. Grafik Isoterm linier BET dari sampel Ni(6)-HKUST-1 .....	92
42. Grafik Isoterm linier BET dari sampel HKUST-Mod .....	93
43. Kromatogram hasil analisis GC biodiesel dengan katalis HKUST-1 .....	94
44. Kromatogram hasil analisis GC dengan katalis Ni(1)-HKUST-Mod .....	95



# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

*Metal Organic Framework* (MOF) adalah material berpori yang tersusun atas koordinasi ion logam dengan ligan organik multidentat membentuk jaringan tiga dimensi yang berongga (Wee dkk., 2011). MOF memiliki porositas permanen dan luas permukaan serta kristalinitas tinggi, sehingga MOF dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi seperti pemisah gas, penyimpan gas dan katalis heterogen. Sisi asam Lewis merupakan faktor yang berperan penting dalam proses katalisis. Selain itu, diameter pori dari katalis MOF juga berpengaruh terhadap aktivitasnya (Sotnik dkk., 2015). Modifikasi MOF dapat menghasilkan variasi komposisi dan struktur MOF, sehingga berpengaruh pada aktivitas katalitiknya (Ren dkk., 2013). Salah satu jenis MOF yang telah dimanfaatkan sebagai katalis adalah HKUST-1.

Material Hong Kong University of Science and Technology-1 (HKUST-1) adalah salah satu jenis MOF yang pertama kali dilaporkan oleh Chui dkk. pada tahun 1999 dan terus dipelajari secara intensif sampai saat ini. HKUST-1 tersusun atas ligan BTC (1,3,5-benzen trikarboksilat) dan ion tembaga pada kisi kubus ( $Fm-3m$ ). HKUST-1 memiliki potongan sistem 3D dengan pori-pori berbentuk persegi dengan sisi  $9\text{\AA} - 9\text{\AA}$ . Pada kerangka HKUST-1, ion  $\text{Cu}^{2+}$  membentuk dimer dimana setiap atom tembaga berkoordinasi dengan empat oksigen yang berasal dari *linker* 1,3,5-benzen trikarboksilat dan molekul air. Adanya molekul air di bidang koordinasi pertama ion tembaga memungkinkan adanya kekosongan koordinatif pada spesies  $\text{Cu}^{2+}$ . HKUST-1 telah menarik perhatian dalam bidang katalis dikarenakan preparasinya yang mudah, stabilitas termal yang tinggi, pori yang dapat diakses oleh molekul yang relatif besar dan telah diketahui aktivitas katalitiknya pada berbagai reaksi. HKUST-1 telah digunakan sebagai katalis untuk siklisasi aldehyd dan keton, oksidasi hidroquinon menjadi *p*-benzequinon, oksidasi toluen (Sotnik dkk., 2015) dan esterifikasi (Wee dkk., 2011). Reaksi esterifikasi asam asetat dan isopropanol dengan katalis HKUST-1 terkapsulasi asam pospatungtik (HPW) telah dilakukan oleh Wee dkk. (2011), dan dilaporkan bahwa



kapsulasi HPW mampu meningkatkan aktivitas katalitik HKUST-1 pada reaksi tersebut. Hal ini karena luas permukaan, ukuran pori serta keasaman HKUST-1 meningkat. Semakin besar luas permukaan, ukuran pori serta tingginya keasaman, semakin tinggi aktivitas katalis HKUST-1. Selain enkapsulasi, aktivitas katalitik MOF dapat ditingkatkan dengan doping ion logam. Doping ion logam dalam MOF akan meningkatkan luas permukaan dan diameter pori MOF (Li dkk., 2012). Salah satu jenis logam yang dapat dimanfaatkan untuk doping adalah logam nikel (Ni). Banerjee pada tahun 2010 telah melakukan doping ion logam Ni pada MIL-101 dan memperoleh luas permukaan BET MIL-101 masing-masing yang didoping 2% dan 5% nikel sebesar 1390 m<sup>2</sup>/g dan 1980 m<sup>2</sup>/g. Li dkk. (2012) telah berhasil mendoping MOF-5 dengan ion logam Ni. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa dengan adanya doping Ni, luas permukaan BET dari Ni-MOF-5 masing-masing dengan konsentrasi nikel nitrat 0,45 dan 0,25 mmol meningkatkan dari 1153 m<sup>2</sup>/g menjadi 2699 dan 2854 m<sup>2</sup>/g. Ukuran porinya meningkat dari 0,518 cm<sup>3</sup>/g menjadi 1,105 cm<sup>3</sup>/g dengan konsentrasi nikel nitrat 0,45 mmol dan menjadi 1,111 cm<sup>3</sup>/g dengan konsentrasi nikel nitrat 0,25 mmol. Kenaikan jumlah doping ion logam Ni sebesar 1%, 5%, dan 8% menunjukkan kenaikan aktivitas katalitik. Namun, doping ion logam Ni sebesar 15% menurunkan aktivitas katalitiknya. Hal tersebut disebabkan karena sisi aktif katalis tertutupi oleh Ni yang terlalu banyak (Nimwattanakul dkk., 2006). Cortes dkk. pada 2011 melaporkan bahwa doping ion logam Ni dalam material katalis ZrS dapat meningkatkan aktivitas dan selektivitas katalis. Terbukti dengan NiZrS yang memiliki aktivitas 100% dan selektivitas 70% terhadap isopulegol.

Upaya peningkatan aktivitas katalitik dari MOF juga dapat dilakukan dengan penambahan modulator pada saat sintesis MOF. Hal ini karena penambahan modulator dapat meningkatkan luas permukaan dan menambah keasaman (Na dkk., 2012; Wang dkk., 2013). Sintesis HKUST-1 dengan metode koordinasi modulasi pada suhu ruang telah dilakukan oleh Na dkk. (2012). Pada penelitian tersebut digunakan beberapa modulator yaitu asam benzoat, asam salisilat, asam propionat, asam asetat dan asam dimetilpropionat. Kristal HKUST-1 dengan luas permukaan BET paling tinggi diperoleh dengan modulator asam dimetilpropionat, yaitu sebesar 1273 m<sup>2</sup>/g dan volume porinya 0,64 cm<sup>3</sup>/g, sedangkan dengan modulator



asam asetat dihasilkan luas permukaan BET sebesar  $1178 \text{ m}^2/\text{g}$  dan volume porinya  $0,73 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Nilai ini lebih besar dibandingkan dengan HKUST-1 yang disintesis tanpa modulator yang telah dilaporkan oleh Chui dkk. (1999) yang memiliki luas area BET sebesar  $692 \text{ m}^2/\text{g}$  dan volume pori sebesar  $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

## 1.2. Rumusan Masalah

Salah satu jenis MOF yang dapat diaplikasikan sebagai katalis heterogen untuk berbagai reaksi organik adalah HKUST-1, tetapi aktivitasnya lebih rendah dibandingkan dengan katalis homogen. Oleh karena itu perlu dilakukan peningkatan aktivitas dari katalis HKUST-1. Salah satu cara yang dapat dilakukan adalah dengan doping ion logam Ni dan penambahan modulator dalam sintesis HKUST-1. Telah dilaporkan oleh Nimwattanakul dkk. (2006) dan Wang dkk. (2013) bahwa doping ion logam Ni dan penambahan modulator dapat meningkatkan luas permukaan dan keasaman, sehingga aktivitas katalitiknya meningkat. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis HKUST-1 ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ) dari ion logam Cu dan ligan BTC (1,3,5-benzen trikarboksilat) secara solvothermal dalam pelarut air/etanol/DMF, serta sintesis HKUST-1 dengan doping ion logam Ni ( $\text{Ni-Cu}_3(\text{BTC})_2$ ) dengan metode dan pelarut yang sama. Disamping itu, pada penelitian ini juga diamati pengaruh penambahan modulator asam asetat pada sintesis  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  dan  $\text{Ni-Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Karakteristik dari HKUST-1 yang disintesis pada penelitian ini dianalisis dengan XRD, FTIR, SEM, TGA, dan  $\text{N}_2$  adsorpsi desorpsi. Aktivitas katalitik HKUST-1 hasil sintesis pada penelitian ini diuji melalui reaksi esterifikasi *Palm Fatty Acid Destilated* (PFAD) dengan metanol pada kondisi rasio molar metanol:minyak 30:1; suhu reaksi  $60^\circ\text{C}$ ; jumlah katalis 5% dari massa minyak; lama reaksi 2 jam.

## 1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan metode solvothermal dan penambahan modulator, serta menentukan aktivitas dari HKUST-1 serta Ni-HKUST-1 pada reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol membentuk metil ester.



#### 1.4. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat berkontribusi pada pengembangan penelitian tentang cara penggunaan material HKUST-1 dan dapat dimanfaatkan sebagai katalis serta berbagai aplikasi lain seperti material penyimpan hidrogen, elektroda dan lain-lain.



## BAB 2

### KAJIAN PUSTAKA dan DASAR TEORI

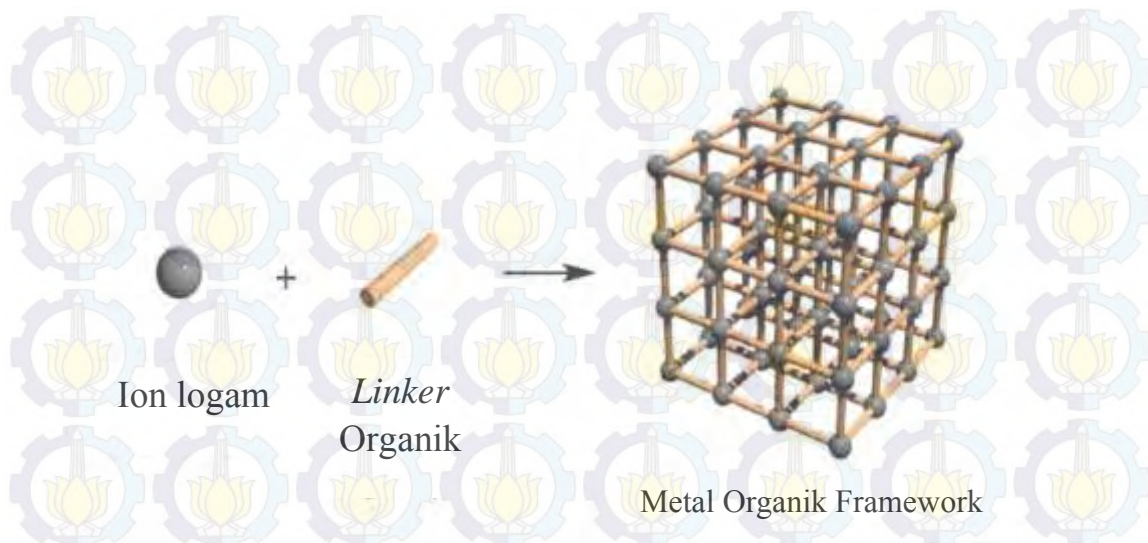
#### 2.1. Metal Organik Framework (MOF)

Metal Organik Framework (MOF) ialah golongan material nanoporous hibrida yang telah mendapat perhatian besar para peneliti dan menjadi subjek penelitian selama beberapa dekade terakhir. Hal ini dikarenakan MOF memiliki sifat yang unik, yang diperoleh dari penggabungan komponen organik dan anorganik dalam suatu kerangka. Penggabungan dan modifikasi gugus organik dalam struktur memungkinkan untuk desain bahan dengan sifat kimia, struktur kerangka dan fungsi tertentu. Hal ini menyebabkan MOF berpotensi menjadi kelas baru dalam material kristal berpori (Shöâèè dkk., 2008; Biemmi dkk., 2008).

MOF adalah polimer koordinasi berpori dan dapat dibentuk dengan penggabungan *linker* organik dan ion logam atau *cluster*, yang berfungsi sebagai node, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2.1 (Van Assche dkk., 2012). Sumber komponen logam biasanya berasal dari garam logam yang mudah larut seperti nitrat, asetat, sulfat dan lain sebagainya, sedangkan ligan organik biasanya berasal dari mono-, di-, tri-, atau tetra karboksilat (Czaja dkk., 2009). Dalam pembuatan MOF, garam serta ligan organik dilarutkan dalam pelarut organik polar yang berfungsi sebagai media kristalisasi dan agen pengarah kerangka. Pelarut ini akan mengisi pori MOF, setelah itu dapat dihilangkan melalui pertukaran pelarut dan pemanasan pada kondisi vakum untuk pembentukan struktur kerangka (*framework*) yang stabil (Zhao dkk., 2008).

MOF memiliki banyak sifat menarik, yang dapat dimanfaatkan untuk aplikasi komersial seperti kestabilan termal yang besar, kadar logam yang tinggi, kristalinitas tinggi, tidak memiliki keterbatasan ukuran pori, ukuran pori terkontrol, memiliki luas permukaan besar, serta memiliki afinitas untuk gas tertentu. Sifat-sifat tersebut sangat berguna untuk aplikasi pemisahan, proses katalitik dan penyimpanan gas. Dengan demikian strategi pemilihan logam dan ligan organik yang berbeda-beda dapat menghasilkan MOF dengan berbagai struktur dan sifat yang tidak terbatas dimasa mendatang (Czaja dkk., 2009).





Gambar 2.1 Skema pembentukan MOF (Sumida dan Arnold, 2011)

Penelitian mengenai potensi MOF untuk adsorpsi dan penyimpanan hydrogen sedang berkembang saat ini. Meskipun beberapa jenis MOF telah dilaporkan dalam literatur, namun hanya beberapa yang dapat digunakan untuk penyimpan hidrogen. Beberapa jenis MOF yang dilaporkan sebagai penyimpan hidrogen antara lain MOF-74, IRMOF-3, MIL-101, MOF-5, dan HKUST-1. MOF mengadsorpsi molekul hidrogen pada permukaannya melalui interaksi London yang lemah. Interaksi dispersi ditentukan oleh polarisabilitas material MOF dan jarak antara hidrogen dan permukaan potensial, sehingga lebih mengarah ke adsorpsi hidrogen pada MOF mikropori dimana potensi bidang overlapping dari kedua sisi pori memperkuat potensial interaksi. Jadi selain volume pori dan luas permukaan, adsorpsi hidrogen pada MOF juga bergantung pada topologi framework serta sifat permukaan *cavity* (rongga) yang ditentukan oleh ligan dan logam (Xiao dan Yuan, 2009). Selain itu, beberapa jenis MOF tersebut relatif mudah disintesis menggunakan reagen yang murah seperti seng tereftalat, MOF-5  $\text{Zn}_4\text{O} (\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$ , aluminium tereftalat MIL-53  $\text{Al}(\text{OH}) (\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ , dan tembaga trimesate (BTC), HKUST-1  $\text{Cu}_3[(\text{O}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2 (\text{H}_2\text{O})_3$  (Shöâëè dkk., 2008).

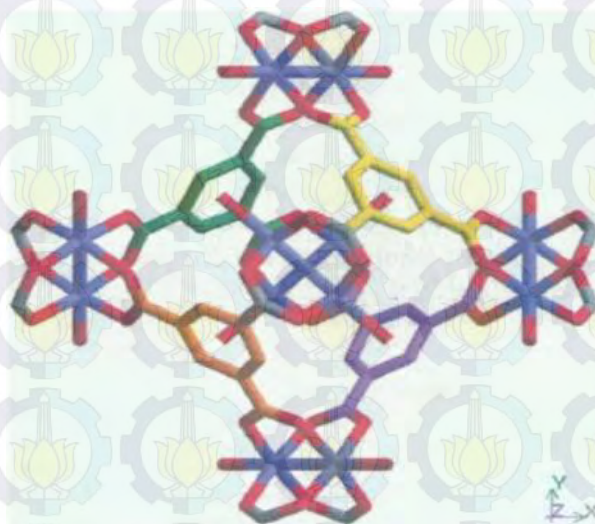
Selain dimanfaatkan sebagai material penyimpan hidrogen, MOF juga memiliki potensi sebagai katalis untuk beberapa reaksi. Struktur pori dan sifat yang dimiliki MOF yang menyebabkan material ini sangat cocok untuk aplikasi sebagai katalis (Farrusseng dkk., 2009). Cortese dan Duca (2011) melaporkan bahwa



IRMOF-3 aktif sebagai katalis dalam reaksi kondensasi Knoevenagel. Selain itu, dilakukan juga aplikasi MOF untuk reaksi asetilasi aldehyd dengan metanol (Dhakshinamoorthy dkk., 2010), sintesis etil metil karbonat melalui transesterifikasi (Zhou dkk., 2009), reaksi alkilasi Friedel-Craft (Phan dkk., 2010), esterifikasi asam asetat dengan metanol (Wee dkk., 2011) dan masih banyak reaksi lainnya.

## 2.2. HKUST-1

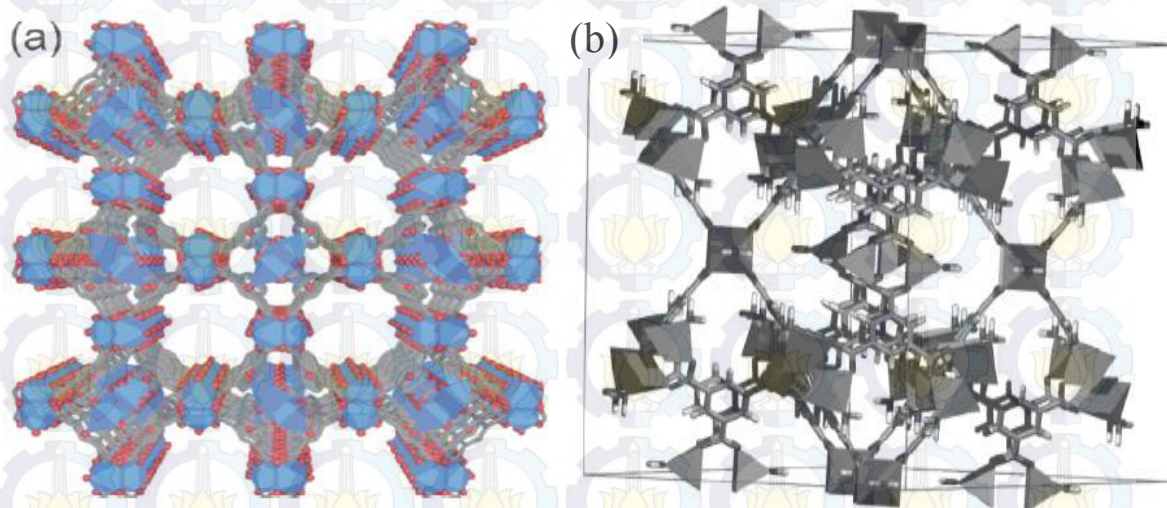
Hong Kong University of Science and Technology-1 (HKUST-1) merupakan salah satu jenis MOF berbasis tembaga yang sampai saat ini masih terus dikembangkan karena aplikasinya yang luas. HKUST-1 pertama kali dipublikasikan oleh Chui dkk pada tahun 1999 berdasarkan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya. Pada penelitian tersebut direaksikan asam trimesat [asam benzene-1,3,5-trikarboksilat (TMA- $H_3$ )] dengan ion tembaga dari tembaga nitrat membentuk *secondary building unit* seperti yang ditampilkan pada Gambar 2.2 dan diperoleh produk kristal berwarna biru dengan rumus  $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$  yang sekarang lebih dikenal dengan HKUST-1 (Chui dkk., 1999).



Gambar 2.2 *Secondary building unit* dari  $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$  (Chui dkk., 1999)



Struktur kristal dari HKUST-1 adalah kubus berpusat muka yang mengandung potongan system 3D (tiga dimensi) dari pori-pori besar yang berbentuk persegi ( $9\text{\AA}$ - $9\text{\AA}$ ) seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2.3. Dalam HKUST-1 ion  $\text{Cu}^{2+}$  membentuk dimer dimana setiap atom tembaga dikoordinasikan dengan empat oksigen yang berasal dari *linker* benzen-1,3,5-trikarboksilat (TMA) dan dengan satu molekul air. Kehadiran molekul air di bidang koordinasi pertama ion tembaga mengarahkan kemungkinan untuk mendapat kekosongan koordinatif pada spesies  $\text{Cu}^{2+}$  melalui dehidrasi sampel (Prestipito dkk, 2006).



Gambar 2.3 Struktur Metal Organik Framework ((a) Shoaee dkk., 2008; (b) Prestipito dkk., 2006).

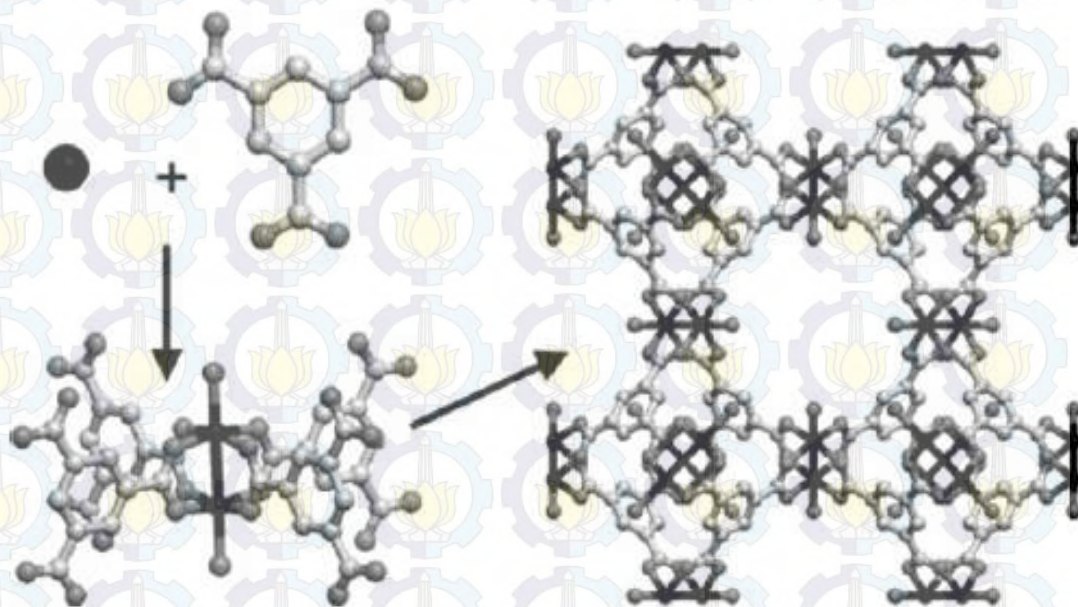
Kelebihan dari HKUST-1 antara lain adalah memiliki luas permukaan besar, porositas tinggi, stabilitas termal, kapasitas penyimpan hidrogen besar serta dapat disintesis dari bahan baku murah dan mudah didapat (Shoaee dkk., 2008; Jiang dkk., 2013).

### 2.3. Sintesis HKUST-1

Pada prinsipnya, HKUST-1 dapat disintesis dari  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (tembaga nitrat hemipentahidrat) sebagai sumber logam yang dihubungkan dengan ligan  $\text{H}_3\text{BTC}$  (asam 1,3,5-benzen trikarboksilat) membentuk  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  seperti yang digambarkan pada gambar 2.4 (Li dan Yang, 2007; Chowdhury dkk., 2009; Biemmi dkk., 2009; Seo dkk., 2009; Lin dkk., 2012). Pelarut yang biasa digunakan



adalah air, etanol dan DMF (N,N-dimetilformamida). Biasanya pelarut air lebih disukai karena harganya yang relatif murah dibandingkan dengan alkohol dan DMF. Akan tetapi penggunaan pelarut air akan menambah jumlah air kristal dari kristal yang dihasilkan.



Gambar 2.4 Skema reaksi untuk sintesis HKUST-1. Dua ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan empat ligan 1,3,5-benzen trikarboksilat berikatan membentuk struktur akhir 3D. molekul air berikatan dengan  $\text{Cu}^{2+}$  secara langsung dan direpresentasi hanya dengan atom O.  $\text{Cu}^{2+}$  = hitam; O = abu-abu gelap dan C = abu-abu terang. (Bordiga dkk., 2007)

Berikut ini dijelaskan beberapa jenis metode sintesis HKUST-1 yang telah dilaporkan, yaitu:

### 2.3.1. Hidrotermal

Pada metode hidrotermal reaktan  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{H}_3\text{BTC}$  dilarutkan dalam campuran pelarut aquades dan etanol pada perbandingan 1:1, kemudian larutan tersebut dipanaskan pada suhu  $110^\circ\text{C}$  selama 18 jam. Pembentukan HKUST-1 ditandai dengan adanya endapan berwarna biru yang diambil dengan filtrasi dan dicuci menggunakan pelarut yang sama. Akan tetapi hasil HKUST-1 dari metode sintesis ini memiliki kandungan air kristal yang banyak sehingga mengurangi kapasitas penyimpan hidrogennya (Lin dkk., 2012).



### 2.3.2. Microwave

Pada metode *Microwave*,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{H}_3\text{BTC}$  dilarutkan dalam aquades dan etanol dengan perbandingan 1:1. Kemudian campuran diaduk dan dimasukkan dalam oven *microwave* selama 60 menit dengan suhu 120-170 °C, setelah reaksi selesai kemudian didinginkan dan dicuci beberapa kali kemudian dikeringkan pada suhu 100 °C (Seo dkk., 2009).

### 2.3.3. Pengadukan pada suhu ruang

Pada metode ini reaktan  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{H}_3\text{BTC}$  dilarutkan dalam campuran pelarut (DMF/EtOH/air 1:1:1 v/v). Kedua larutan tersebut diaduk pada suhu ruang selama 24 jam. Pembentukan HKUST-1 ditandai dengan adanya endapan berwarna biru pada dasar vial yang diambil dengan filtrasi dan dicuci menggunakan pelarut yang sama. Penggunaan metode ini pengadukan pada suhu ruang membutuhkan waktu yang lama untuk terbentuknya kristal HKUST-1 (Serna dkk., 2012).

### 2.3.4. Solvothermal

Metode solvothermal merupakan metode yang paling banyak digunakan pada sintesis HKUST-1. Pada metode solvothermal, reaksi pencampuran biasanya dilakukan dengan pemanasan pada *hot plate* atau oven dengan kondisi statis (bebas getaran) pada suhu solvothermal sehingga mendorong komponen *metal* dan ligan organik untuk menghasilkan kerangka (*framework*) yang berulang-ulang. Pembentukan HKUST-1 ditandai dengan adanya padatan biru dan dapat diamati pada dinding serta dasar vial setelah beberapa waktu. Beberapa strategi yang dapat digunakan untuk mendapatkan kristal HKUST-1 berkualitas tinggi yaitu dengan cara mengoptimalkan beberapa parameter reaksi seperti suhu reaksi, waktu reaksi, konsentrasi dan stoikiometri reaktan, komposisi pelarut serta pH larutan (Sumida dkk., 2011).

Beberapa metode dan hasil sintesis HKUST-1 yang telah dilaporkan oleh beberapa peneliti ditabulasikan pada Tabel 2.1.



Tabel 2.1. Sintesis HKUST-1 dengan berbagai metode yang telah dilaporkan

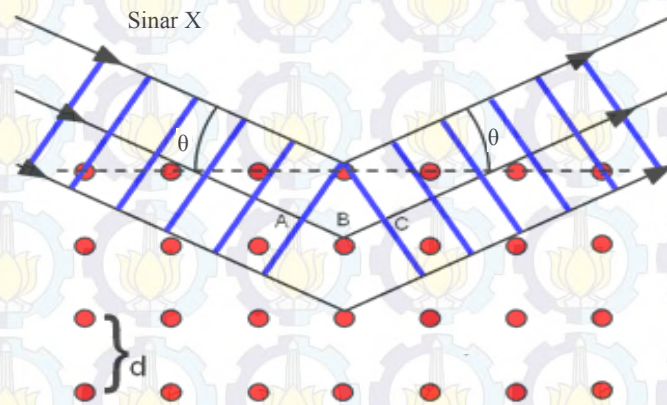
No	Penulis	Metode sintesis	Kondisi Sintesis	Hasil
1	Li dan Yang (2007)	Solvothermal	Suhu 85 °C selama 24 jam	Luas permukaan BET = 1296 m <sup>2</sup> /g Volume pori = 0,69 cm <sup>3</sup> /g Kapasitas penyimpan hidrogen = 2,28 wt.% (77 K) dan 0,85% wt.% (293 K)
2	Chowdhury dkk. (2009)	solvothermal	Suhu 140 °C selama 48 jam; 100 °C selama 10 jam	Luas permukaan BET 1482 m <sup>2</sup> /g dan 857 m <sup>2</sup> /g Volume pori = 0.425 cm <sup>3</sup> /g dan 0.753 cm <sup>3</sup> /g
3	Biemmi dkk. (2009)	Solvothermal	Suhu 75, 120, 150 dan 180 °C.	HKUST-1 dengan kemurnian paling tinggi diperoleh pada suhu 75 °C selama 300 jam
4	Seo dkk. (2009)	Hidrotermal <i>Microwave</i>	Suhu 120 dan 140 °C selama 12 jam (hidrotermal) 120-170 °C dengan interfal 10 °C selama 1 jam ( <i>microwave</i> )	HKUST-1 dengan kemurnian paling tinggi diperoleh pada suhu 120 °C (hidrotermal) dan 140 °C ( <i>microwave</i> )
5	Lin dkk. (2012)	Hidrotermal	Termperatur 110 °C selama 18 jam	Luas permukaan BET = 1055 m <sup>2</sup> /g Kapasitas penyimpan hidrogen = 0,47 wt.% (303 K)
6	Serna dkk., (2012)	Pengadukan suhu ruang (RT) Solvothermal (SV) <i>Ultrasonic</i> (US)	Diaduk pada suhu ruang selama 24 jam Solvothermal pada suhu 120 °C selama 12 jam Radiasi <i>ultrasonic</i> dengan frequency of 750 kHz selama 20 menit.	<i>Yeild</i> paling besar diperoleh dengan menguunakan metode solvothermal yaitu sebesar 73,1 %. Sedangkan untuk metode pegadukan suhu ruang dan <i>ultrasonic</i> sebesar 667,3 % dan 65,6%



## 2.4. Karakterisasi

### 2.4.1. XRD (X-Ray Diffraction)

XRD (*X-Ray Diffraction*) adalah salah satu jenis karakterisasi yang sangat penting dalam menentukan struktur padatan. Tujuan utama dari XRD adalah untuk menentukan struktur kristal dengan cara mencocokkan data  $2\theta$  dan data base menggunakan metode *search and match* serta menggambarkan struktur kristal melalui indeks Miller. Kristalinitas dapat ditentukan dengan cara membandingkan puncak intensitas karakteristik sampel. Prinsip dasar dari XRD adalah berkas sinar-X yang dikenakan pada kristal akan mengenai bidang kristal, kemudian sinar-X ini akan dipantulkan dan diterima oleh detektor, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Prinsip Dasar Difraksi Sinar-X

Berkas sinar-X yang dipantulkan oleh dua buah bidang pantul atau lebih dengan jarak antar bidang dinyatakan dengan  $d$ , hanya akan saling menguatkan apabila memenuhi Hukum Bragg sebagai berikut:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Dimana,  $n$  = orde,

$\lambda$  = panjang gelombang dari berkas sinar-X,

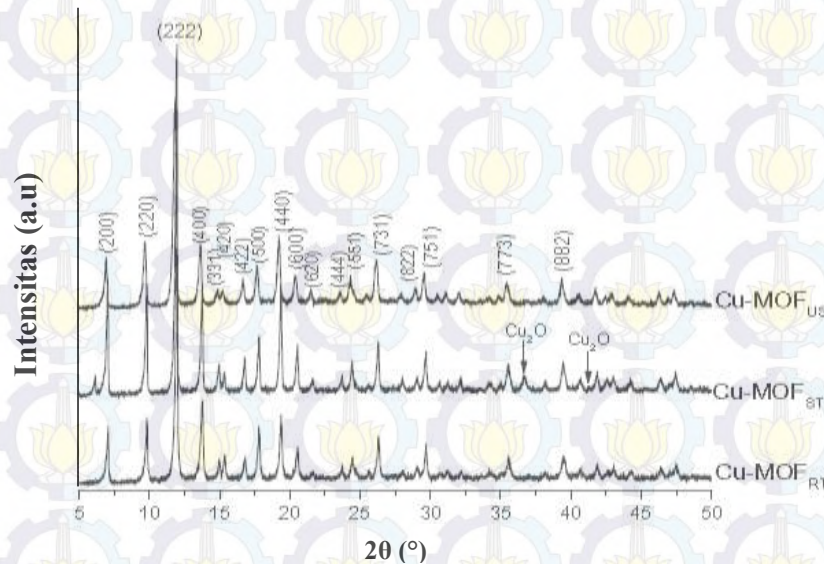
$\theta$  = sudut pantulan,

$d$  = jarak antar bidang pemantul.

Hasil karakterisasi XRD dari HKUST-1 yang diperoleh dari beberapa metode sintesis yang dilakukan oleh Serna dkk. tahun 2012 ditampilkan pada

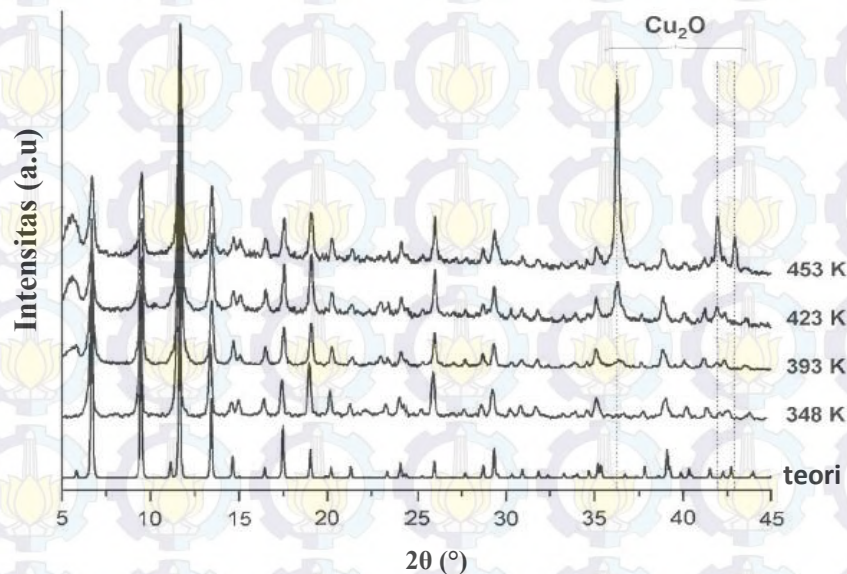


Gambar 2.6. Semua puncak difraksi menunjukkan kristalinitas kubus HKUST-1 yang identik, akan tetapi didapat puncak  $\text{Cu}_2\text{O}$  pada HKUST-1 yang disintesis menggunakan metode solvotermal.



Gambar 2.6 Pola *X-ray diffraction* dari HKUST-1 yang disintesis dengan menggunakan metode *ultrasonic*, solvotermal, suhu ruang (Serna dkk., 2012)

Pola *X-ray diffraction* dari HKUST-1 yang disintesis menggunakan metode solvotermal dengan variasi suhu sintesis (Gambar 2.7). Dari gambar tersebut diketahui HKUST-1 yang bebas dari pengotor  $\text{Cu}_2\text{O}$  adalah pada suhu 70 °C selama 300 jam. Konsentrasi  $\text{Cu}_2\text{O}$  semakin bertambah seiring dengan meningkatnya suhu sintesis.

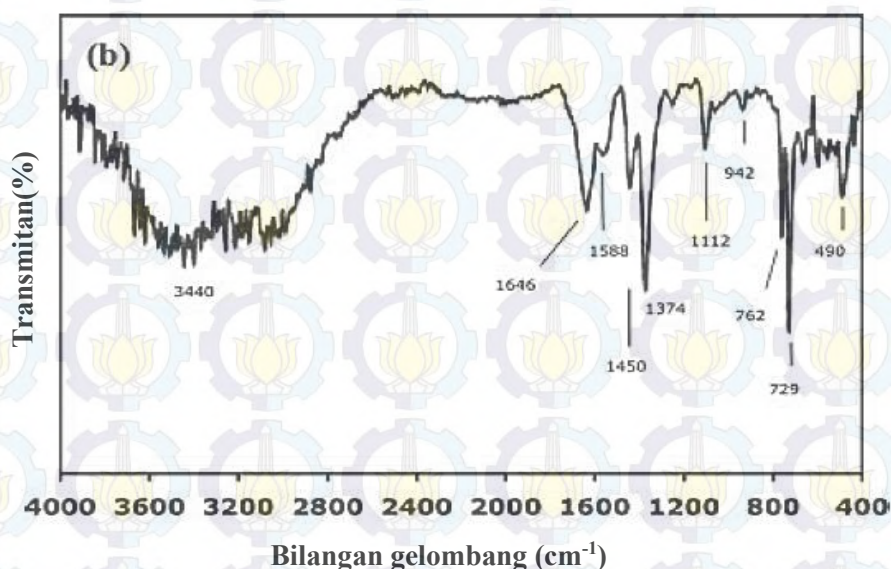


Gambar 2.7 Pola Pola *X-ray diffraction* dari HKUST-1 pada berbagai suhu (Biemmi dkk., 2009)



#### 2.4.2. FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*)

FTIR merupakan jenis spektroskopi yang dapat mendeteksi gerakan vibrasi suatu molekul. Fungsi dari FTIR ialah mengidentifikasi senyawa organik dan anorganik serta memberikan informasi gugus fungsi untuk memperkirakan struktur molekul pada material yang diuji. FTIR ini biasanya digunakan untuk mendukung data XRD dan memperkuat bahwa material yang disintesis merupakan material yang diinginkan. Hasil karakterisasi FT-IR MOF HKUST-1 yang dilaporkan oleh Li dan Yang (2008) ditampilkan pada gambar 2.8, dari gambar tersebut diketahui adanya vibrasi pada bilangan gelombang  $3340\text{ cm}^{-1}$ ,  $1646\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  dan  $942\text{ cm}^{-1}$  yang secara berturut-turut menunjukkan vibrasi O-H, C=O, C=C dan N-CHO. Hasil ini dapat memperkuat data yang diperoleh dari karakterisasi menggunakan XRD.



Gambar 2.8 Spektra FT-IR HKUST-1 (Li dan Yang, 2006)

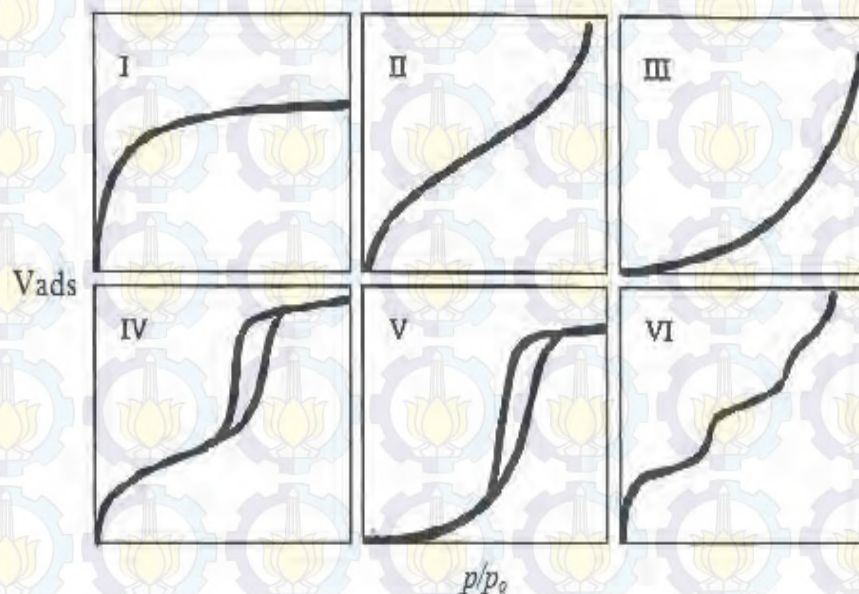
#### 2.4.3. Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi-desorpsi nitrogen merupakan jenis pengukuran fisisorpsi yang bertujuan untuk mengetahui luas permukaan, volume pori, ukuran pori, volume total, rata-rata ukuran pori dan lain-lain. Adsorpsi-desorpsi nitrogen, terjadi melalui ikatan yang lemah, karena adanya dipol dari adsorbat non-polar (nitrogen) dengan adsorben (material yang diuji). Kondisi gas nitrogen saat pengukuran ialah 77 K



dengan luas area  $16,2 \text{ \AA}^2/\text{molekul nitrogen}$ . Adapun nitrogen sering dipilih sebagai adsorbat pada proses fisisorpsi karena nitrogen merupakan salah satu jenis gas inert yang tidak bereaksi dengan material uji serta harganya yang relatif murah. Material yang akan diuji dipanaskan dibawah vakum atau aliran gas terlebih dahulu (*degassing*) untuk menghilangkan kontaminan.

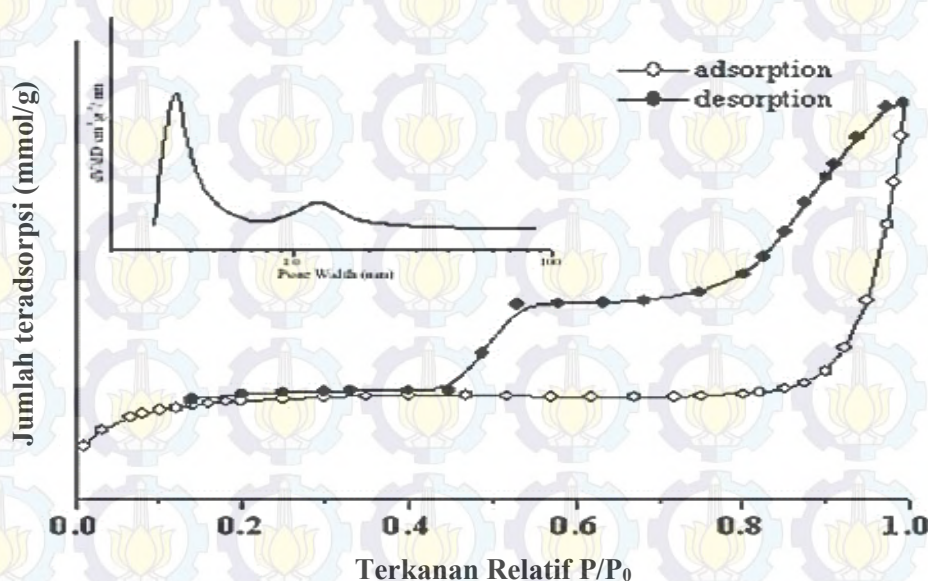
Luas permukaan dapat ditentukan berdasarkan jumlah gas inert yang menutupi luasan monolayer adsorbennya. Diameter pori dan jumlah pori dapat ditentukan dengan data distribusi ukuran pori. Pada adsorpsi-desorpsi nitrogen, biasanya digunakan tipe isoterm adsorpsi untuk menentukan luas permukaan dan volume pori. Ada 6 tipe isoterm adsorpsi yaitu, tipe I yaitu tipe langmuir yang khas untuk padatan mikropori dimana adsorbsinya terjadi secara monolayer, tipe II menunjukkan material yang tidak berpori dan umumnya fisisorpsi, tipe III menggambarkan material berpori dengan gaya kohesi antara molekul adsorbat lebih besar daripada kekuatan adhesi antara molekul-molekul adsorbat dan adsorben, tipe IV dan V dan tipe V karakteristik untuk padatan mesopori disertai adanya histerisis loop yang menunjukkan *cappilarity condensation*, sedangkan tipe VI merupakan padatan tak berpori yang mempunyai permukaan seragam. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 2.9:



Gambar 2.9 Tipe Isoterm Adsorpsi (Adamson, 1994 )



Hasil isothermal adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> dan distribusi ukuran pori dari HKUST-1 yang dilakukan oleh Li pada tahun 2013 ditunjukkan pada Gambar 2.10. Dapat dilihat bahwa HKUST-1 melakukan adsorpsi pada tekanan rendah dan loop histerisis pada tekanan sedang dan tinggi. Ini menunjukkan bahwa HKUST-1 memiliki campuran tipe isothermal yaitu tipe I dan IV. Yang berarti material ini memiliki struktur mikropori dan mesopori pada waktu yang bersamaan. Berdasarkan distribusi ukuran pori HKUST-1 dapat diamati pada kisaran 3.5 nm dan 12.5 nm.



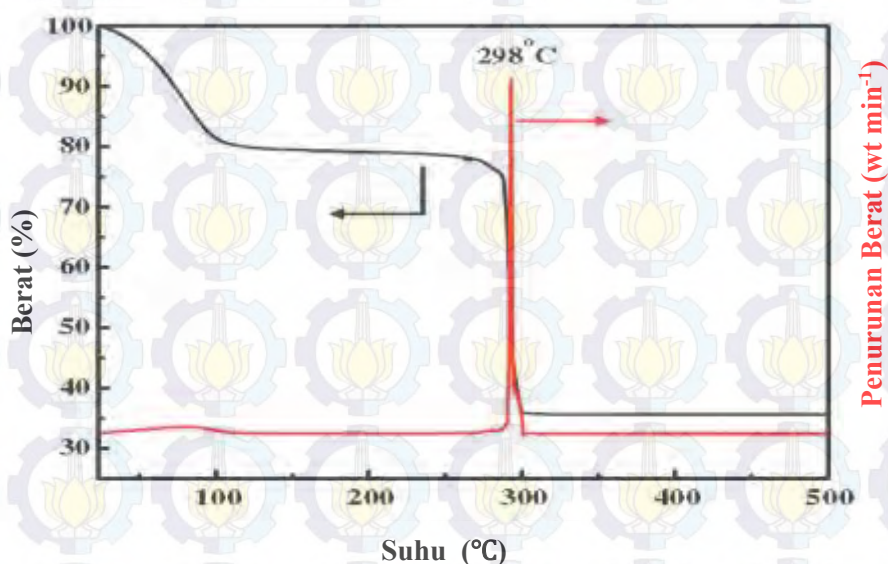
Gambar 2.10 Isothermal adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> dan distribusi ukuran pori dari HKUST-1 (Li dkk., 2013)

#### 2.4.4. TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*)

TGA merupakan teknik analisa termal yang bertujuan untuk menentukan stabilitas termal suatu material dan fraksi komponen *volatile* dengan menghitung perubahan berat dan dihubungkan dengan perubahan suhu. Pengukuran TGA dilakukan pada atmosfer oksidatif (campuran udara atau oksigen dan gas inert) dengan suhu linier. Prinsip dasar analisis termogravimetrik adalah perubahan massa sampel yang diamati ketika sampel dikenakan pada *Controlled Suhu Programe*. Kurva TGA juga dapat diamati ketika perubahan massa sampel dengan diikuti waktu.



Penelitian Lin dkk. (2012) menunjukkan bahwa kurva TGA dari HKUST-1 konsisten terhadap penurunan berat (Gambar 2.11). Pada periode awal penurunan berat awal karena penguapan molekul air dan molekul lainnya. Dari kurva diatas dapat diketahui bahwa HKUST-1 mengandung air dan molekul lainnya hingga 22 wt.%. setelah itu sampel tidak mengalami perubahan berat yang signifikan hingga 250 °C dan kemudian mulai kehilangan berat secara bertahap. Hal ini menegaskan stabilitas frameworks pada suhu yang lebih tinggi dan hampir tidak ada peengotor pada struktur. Perubahan berat secara drastis sekitar 45 wt.% terjadi pada suhu 298 °C, karena kerusakan total BTC dan produk tetap adalah CuO.



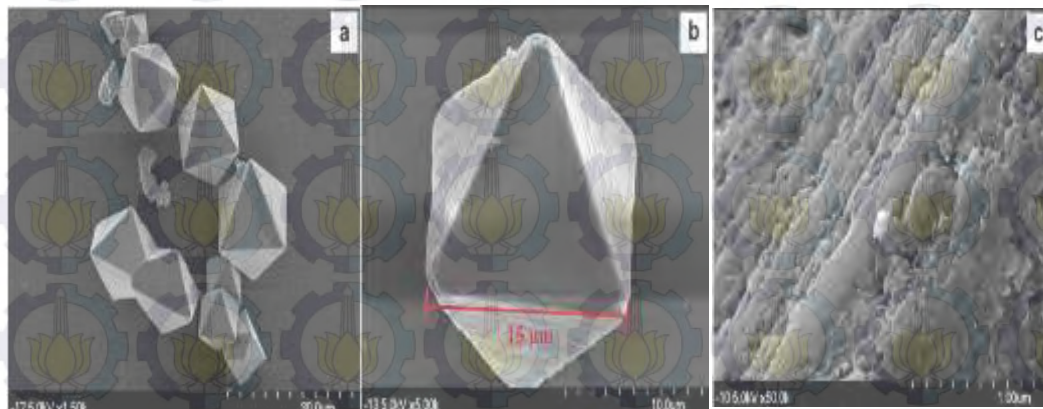
Gambar 2.11 Termogram TG-DTA dari HKUST-1 (Lin dkk., 2012)

#### 2.4.5. SEM (*Scanning Electron Microscope*)

SEM merupakan salah satu jenis mikroskop yang berfungsi untuk melihat bentuk, kenampakan objek serta morfologi benda-benda yang kecil. Perbedaan SEM dan mikroskop optik adalah terletak pada sumber berkas sinar yang digunakan. SEM menggunakan elektron sedangkan mikroskop optik menggunakan cahaya. Adapun kelebihan SEM dibandingkan mikroskop optik adalah resolusi SEM lebih besar (mencapai 1,5 nm) serta Depth of Field (DoF) pada SEM lebih besar. Resolusi penting untuk mendapatkan gambar yang halus dan tajam sedangkan DoF penting agar hasilnya terlihat seperti 3 dimensi serta sampel yang digunakan tidak perlu diampelas. Berikut ini merupakan contoh gambar SEM dari



HKUST-1 hasil sintesis Lin dkk. (2012) yang berbentuk oktahedral dengan diameter rata-rata sekitar 15-20 mikrometer seperti yang ditunjukkan gambar 2.12. Gambar c menegaskan bahwa HKUST-1 dapat digunakan sebagai material penyimpan gas hidrogen.



Gambar 2.12 Hasil Karakterisasi Dengan SEM. a) Fe-SEM HKUST-1, b) struktur oktahedral HKUST-1, c) pori permukaan struktur oktahedral HKUST-1 (Lin dkk., 2012)

## 2.5. Katalis

Katalis adalah substansi kimia yang mempercepat reaksi tetapi tidak mengalami perubahan kimia secara permanen. Katalis menurunkan energi aktivasi reaksi dengan menyediakan jalur alternatif yang memiliki laju reaksi lambat dari reaksi yang tidak menggunakan katalis (Atkins, 2006). Kemampuan suatu katalis dipengaruhi oleh:

1. Aktivitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reagen menjadi produk yang diinginkan.
2. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis untuk menghasilkan produk yang diinginkan serta tidak menghasilkan atau memperkecil produk samping.
3. Stabilitas, yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti pada keadaan semula.
4. Kemudahan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula (Whyman, 1994).



Secara umum katalis dibedakan menjadi katalis homogen, heterogen, dan biokatalis. Katalis homogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan. Katalis homogen memiliki aktivitas yang tinggi, tetapi katalis ini sulit dipisahkan dari produk. Kelemahan katalis homogen dapat diatasi dengan penggunaan katalis heterogen. Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan, dan biasanya berupa padatan. Kelebihan katalis heterogen adalah mudah dipisahkan dari produk dan dapat digunakan kembali (Sheldon, 1999). Katalis HKUST-1 pada penelitian ini merupakan contoh katalis heterogen. Penggunaan HKUST-1 sebagai katalis reaksi esterifikasi asam asetat dan 1-propanol telah dilakukan oleh Wee dkk. (2011).

## **2.6 Modifikasi Metal Organik Framework (MOF)**

### **2.6.1 Doping Ion Logam**

Salah satu metode yang potensial untuk meningkatkan aktivitas katalitik dari MOF adalah dengan melakukan doping logam transisi. Ion logam nikel telah dilaporkan karena kemampuannya untuk meningkatkan aktivitas katalitik dari material berpori. Menurut Nimwattakul dkk. (2006) ion logam nikel dapat meningkatkan aktivitas katalitik disebabkan oleh sisi asam Lewis dari katalis yang meningkat karena adanya orbital kosong. Selain itu doping ion logam dalam MOF dapat meningkatkan hidrostabilitas dan kristalinitas, Li dkk. pada tahun 2012 melakukan doping ion logam nikel dalam MOF-5 dan diperoleh Ni-MOF-5 yang memiliki kristalinitas dan hidrostabilitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan MOF-5.

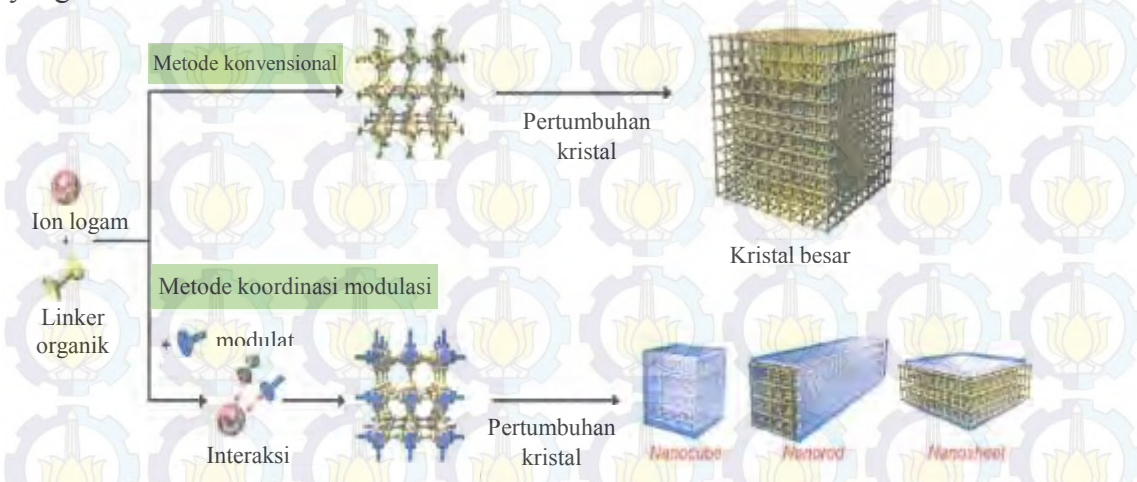
### **2.6.2. Penambahan Modulator**

Strategi lain yang dapat dilakukan untuk meningkatkan aktivitas katalitik dari MOF selain dengan doping ion logam adalah dengan penambahan modulator pada saat sintesis MOF. Strategi ini diperkenalkan oleh Fischer dan *co-workers*, yaitu memodulasi kesetimbangan koordinasi pada permukaan kristal selama proses pertumbuhan dengan menambahkan modulator yang mempunyai gugus fungsi sama dengan *linker*-nya. Modulator yang cocok untuk digunakan adalah, molekul yang memiliki gugus fungsi tunggal yang dapat membentuk ikatan dengan ion



logam dari MOF atau disebut *monolinkers*. Modulator telah terbukti dapat menghambat pertumbuhan partikel kristal melalui reaksi dengan permukaan partikel dan mencegah penambahan molekul lebih lanjut dari ligan induk. Kompetisi antara *linker* multifungsional sebagai pembentuk jaringan dan modulator gugus fungsi tunggal mengatur laju perpanjangan kerangka, sehingga pertumbuhan kristal besar menjadi lebih sulit (Hermes dkk., 2007; Flugel et al., 2012).

Tsuruoka dkk pada tahun 2009 telah menunjukkan bahwa penambahan modulator dengan gugus fungsi yang identik dengan konstituen *framework* dapat menghasilkan kristal dengan bentuk anisotropik seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.13. Dalam sistem tiga dimensi kerangka jenis *layer-pillar*  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})_n]$  ( $\text{ndc} = 1,4\text{-naphthalene dicarboxylate}$ ;  $\text{dabco} = 1,4\text{-diazabicyclo}[2.2.2]\text{octane}$ ), *linkers*  $\text{ndc}$  terhubung dengan *cluster* tembaga pada  $[100]$  dan  $[010]$ , sedangkan  $\text{dabco}$  terhubung dengan *cluster* tembaga pada  $[001]$ . Kerangka anisotropik yang dihasilkan berdasarkan pada perbedaan mode koordinasi (tembaga- $\text{ndc}$  dan tembaga- $\text{dabco}$ ), tersusun dalam struktur kristal tetragonal yang dapat dimanfaatkan untuk membentuk kristal dengan dimensional yang berbeda.



Gambar 2.13 Perbandingan metode konvensional dengan metode koordinasi modulasi (Flugel dkk., 2012)

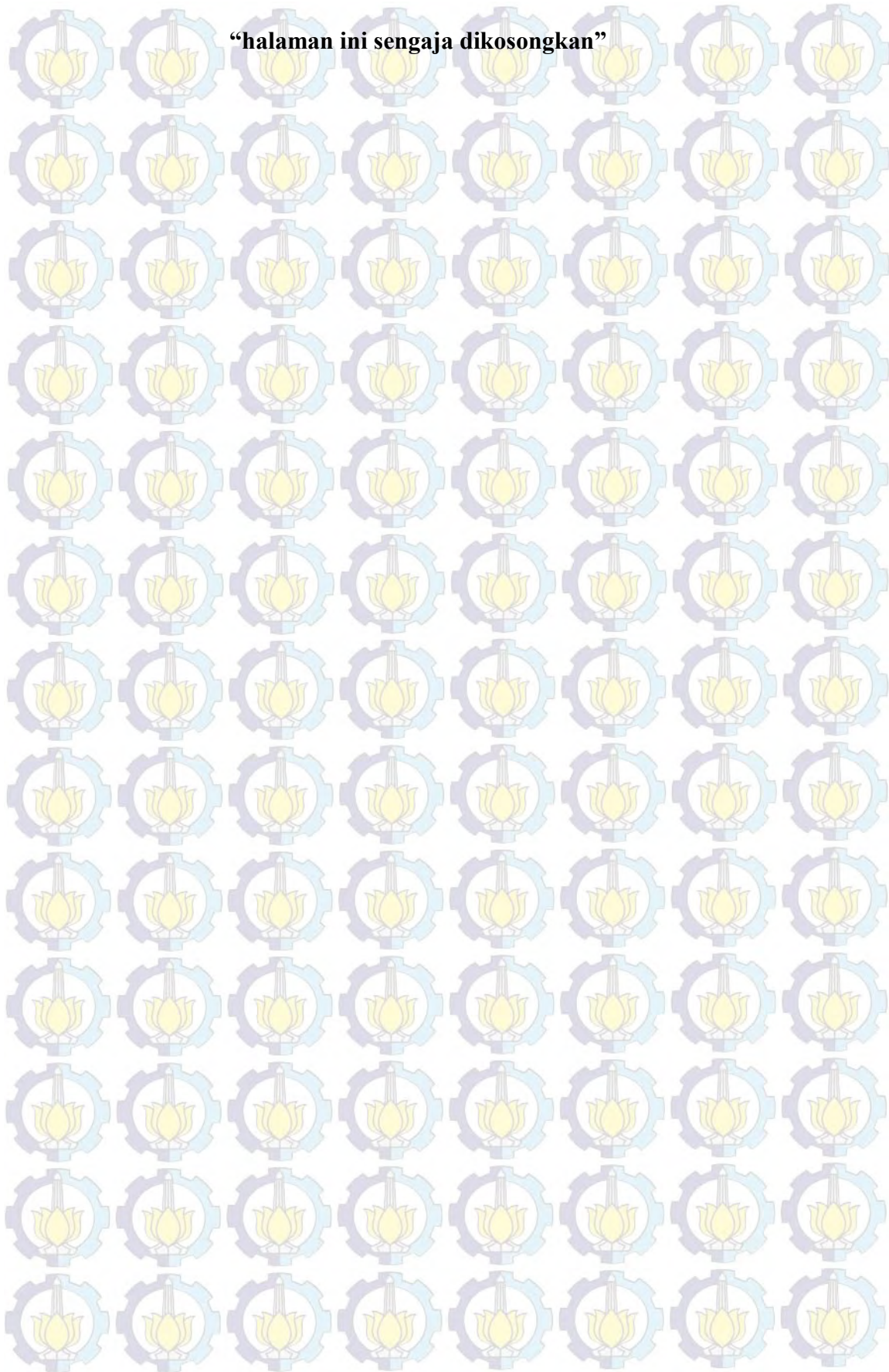
Na dkk. (2012) melaporkan adanya peningkatan luas permukaan BET dan volume pori pada nano dan micro HKUST-1 yang disintesis dengan metode koordinasi modulasi pada suhu ruang. Pada penelitian tersebut digunakan beberapa



modulator yaitu asam benzoat, asam salisilat, asam propionat, asam asetat dan asam dimetilpropionat. Kristal HKUST-1 dengan volume pori paling tinggi diperoleh dengan modulator asam dimetilpropionat,  $0,64 \text{ cm}^3/\text{g}$ , sedangkan dengan modulator asam asetat dihasilkan volume pori  $0,73 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Nilai ini lebih besar dibandingkan dengan HKUST-1 yang disintesis tanpa modulator yang telah dilaporkan oleh Chui dkk. (1999) yang memiliki volume pori sebesar  $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ .



**“halaman ini sengaja dikosongkan”**





## BAB 3

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Alat dan Bahan

##### 3.1.1. Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: peralatan-peralatan gelas, neraca analitik, *teflon-lined stainless steel autoclave*, oven untuk mensintesis, difraktometer Sinar-X (Philip X'Pert PN-1830 X-ray), spektrofotometer FTIR (8400S Shimadzu), *Scanning Elektron Microscope* (SEM - Zeiss, EVO MA10), *Thermogravimetry Analyzer* (TGA - METTLER TOLEDO), serta adsorpsi-desorpsi nitrogen (Micromeritic Quantachrome).

##### 3.1.2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: tembaga nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck 99,0%), nikel nitrat heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck 99,0%), asam asetat (Merck 99,0%), asam benzen-1,3,5-trikarboksilat ( $\text{H}_3\text{BTC}$  Sigma-Aldrich, 99,0%), N'N-dimetilformamida (DMF Merck, 99,8%), etanol dan aquades, *Palm Fatty Acid Destilated* (PFAD), metanol, n-heksan dan isopropanol.

#### 3.2 Prosedur Kerja

##### 3.2.1 Sintesis HKUST-1

Prosedur sintesis HKUST-1 pada penelitian ini merupakan modifikasi dari prosedur Li dan Yang (2007) dan Seo dkk. (2009). Tembaga nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) sebanyak 4,83 g (20 mmol) dilarutkan dalam 33,5 mL aquades. Sementara itu asam benzen-1,3,5-trikarboksilat ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) sebanyak 2,10 g (10 mmol) dilarutkan dalam 67 mL pelarut yang mengandung N'N-dimetilformamida (DMF):etanol (1:1 v/v), kemudian kedua larutan tersebut dicampur dalam gelas ukur dan diaduk. Larutan hasil dimasukkan ke dalam *teflon-lined stainless steel autoclave*, kemudian dipanaskan dalam suhu 120 °C selama 12 jam. Pada akhir



pemanasan, sistem didinginkan sampai suhu ruang. Produk dipisahkan dengan filtrasi dan dicuci dengan DMF. Pencucian kemudian dilanjutkan dengan metanol dengan cara perendaman dan dipanaskan pada suhu 60 °C dengan penangas minyak sebanyak dua kali yang masing-masing selama 24 jam. Penghilangan pelarut dilakukan dengan pengeringan pada suhu ruang selama 12 jam. Prosedur di atas diulangi dengan penambahan asam asetat sebagai modulator sebanyak 2 mmol.

### 3.2.2 Sintesis Ni-HKUST-1

Tembaga nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) sebanyak 4,83 g (20 mmol) dilarutkan dalam 33,5 mL aquades dan ditambah dengan nikel nitrat heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dengan variasi rasio mol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  terhadap  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sebesar 1/19, 2/18, 4/16 dan 6/14. Total mol (Ni + Cu) untuk semua sampel yang disintesis adalah 20 mmol seperti yang ditampilkan pada Tabel 3.1. Pada tempat lain asam benzen-1,3,5-trikarboksilat ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) sebanyak 2,10 g (10 mmol) dalam 67 mL pelarut yang mengandung N,N-dimetilformamida (DMF):etanol (1:1 v/v). kemudian kedua larutan tersebut dicampur dan diaduk. Larutan dimasukkan dalam *teflon-lined stainless steel autoclave*, kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C selama 12 jam. Pada akhir reaksi, sistem didinginkan sampai suhu ruang. Produk dipisahkan dengan filtrasi dan dicuci dengan DMF. Pencucian kemudian dilanjutkan dengan metanol dengan cara perendaman dan dipanaskan pada suhu 60 °C dengan penangas minyak sebanyak dua kali yang masing-masing selama 24 jam. Penghilangan pelarut dilakukan dengan pengeringan pada suhu ruang selama 12 jam. Prosedur di atas diulangi dengan penambahan asam asetat sebagai modulator sebanyak 2 mmol.



Tabel 3.1 Variasi rasio mol Ni/Cu dan modulator asam asetat

Sampel	Ni (mmol)	Cu (mmol)	Mod (mmol)	Rasio mol Ni/Cu
HKUST-1	0	20	0	0/20
Ni(1)-HKUST-1	1	19	0	1/19
Ni(2)-HKUST-1	2	18	0	2/18
Ni(4)-HKUST-1	4	14	0	4/16
Ni(6)-HKUST-1	6	16	0	6/14
HKUST-Mod	0	20	2	0/20
Ni(1)-HKUST-Mod	1	19	2	1/19
Ni(2)-HKUST-Mod	2	18	2	2/18
Ni(4)-HKUST-Mod	4	16	2	4/16
Ni(6)-HKUST-Mod	6	14	2	6/14

### 3.3 Karakterisasi Padatan

#### 3.3.1 XRD (*X-Ray Diffraction*)

Karakterisasi padatan hasil sintesis (HKUST-1, Ni-HKUST-1) dengan teknik difraksi sinar-X (XRD) menggunakan sumber radiasi  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056$ ), pada skala  $2\theta$  sebesar  $5-50^\circ$  dengan interval scan  $0,020^\circ$ . Data yang diperoleh berupa harga  $d$  spacing,  $2\theta$ , serta intensitas puncak difraksi sampel. Kemudian data tersebut dicocokkan dengan referensi difraktogram XRD dari HKUST-1.

#### 3.3.2. FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*)

Mula-mula, sampel (HKUST-1, Ni-HKUST-1) ditambah dengan senyawa KBr dengan perbandingan senyawa padatan dan KBr yaitu 1:100. Campuran tersebut kemudian digerus secara bersamaan pada mortar sampai tercampur sempurna. Hasil pencampuran dimasukkan dalam press holder, kemudian ditekan sampai terbentuk pellet. Pellet tersebut diukur spektra IR pada bilangan gelombang  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.3.3. SEM (*Scanning Electron Microscope*)

Sampel yang akan dianalisis dengan SEM dilapisi terlebih dahulu. Sampel diletakkan permukaan sampel holder yang telah diberi karbon tipe kemudian dilakukan pelapisan pada sampel dengan emas tipis. Setelah dilakukan pelapisan, sampel dimasukkan dalam ruang sampel pada alat SEM dan dilakukan pengamatan morfologi sampel.



#### 3.3.4. Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Pengukuran luas permukaan dan distribusi ukuran pori sampel dilakukan berdasarkan isothermal adsorpsi-desorpsi nitrogen dengan instrumen Surface Area Analyzer. Sebanyak 0,05 gram padatan hasil sintesis dimasukkan pada tabung sampel. Pada karakterisasi ini data yang diperoleh adalah nilai  $P/P_0$  dan nilai transformasi BET  $[1/W\{P_0/P_{-1}\}]$  yang digunakan untuk menghitung luas permukaan.

#### 3.3.5. TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*)

Karakterisasi kestabilan termal HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dilakukan dengan instrumentasi TGA. Proses karakterisasinya dilakukan dengan penimbangan sampel seberat 10 mg dan dimasukkan dalam holder, kemudian sampel dipanaskan dengan laju 10 °C/menit mulai dari suhu 25 °C sampai 600 °C dibawah atmosfer nitrogen. Data yang diperoleh adalah kurva kestabilan termal dari sampel.

#### 3.3.6. Uji Katalitik Esterifikasi PFAD

5 gram *Palm Fatty Acid Destilated* (PFAD) dilarutkan dalam 40 mL metanol disertai pengadukan pada suhu 40 °C, campuran tersebut dimasukkan dalam labu dasar bulat, kemudian ditambah dengan 0,25 gram katalis HKUST-1. Campuran reaktan dan katalis direfluks selama 2 jam pada suhu 65 °C. Produk esterifikasi dipisahkan dari katalis melalui filtrasi. Filtrat diekstraksi cair-cair dengan pelarut n-heksan. Hasil ekstraksi terbentuk dua lapisan, yakni fraksi metanol (bawah) dan fraksi n-heksan (atas). Produk biodiesel terdapat pada fraksi n-heksan. Volume produk diukur setelah n-heksan diuapkan dengan pemanasan. Produk esterifikasi diuji kadar FFA dengan metode titrasi asam-basa dan kadar biodiesel dari analisis hasil GC.

#### 3.3.7. Analisis Kadar *free fatty acid* (FFA)

Kadar FFA ditentukan dengan metode titrasi asam basa dibantu indikator fenolphtalien (pp). Sejumlah sampel minyak yang telah ditimbang dilarutkan dalam 5 mL isopropil alkohol (2-propanol) lalu dipanaskan. Setelah dingin, sampel minyak diberi 2 tetes indikator PP dan dilakukan titrasi dengan NaOH yang telah distandarisasi dengan asam oksalat. Volume NaOH dihitung hingga larutan berubah menjadi merah muda. Kadar FFA dihitung dengan persamaan 3.1.



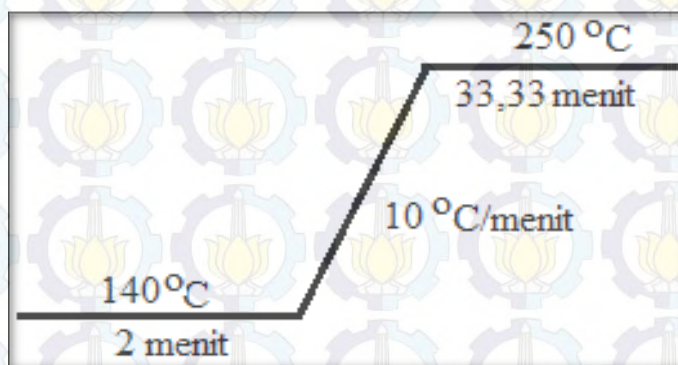
$$FFA = \frac{V_{NaOH} \text{ (mL)} \times N_{NaOH(N)} \times 25,6 \text{ (g/mol)}}{\text{Massa sampel (g)}} \dots\dots\dots (3.1)$$

### 3.3.8. Analisis Biodiesel Hasil Esterifikasi PFAD

Konsentrasi biodiesel ditentukan secara uji kuantitatif dengan gas chromatography (GC TECHCOMP 7900). Kondisi operasi sebagai berikut:

- Jenis detektor : FID
- Jenis Kolom : Agilent 19095N-123 (HP INNOWAX)
- Panjang kolom : 30 meter
- Diameter kolom (id) : 530  $\mu\text{m}$
- Tebal film : 1  $\mu\text{m}$

Instrumen GC disetting suhu awal sebesar 140 °C selama 2 menit. Kemudian suhu dinaikkan dengan laju kenaikan sebesar 10 °C/menit sampai suhu akhir mencapai 250 °C. Selanjutnya kondisi GC didiamkan pada suhu akhir selama 33,33 menit. Ilustrasi setting GC digambarkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Temperatur terprogram pada kolom GC untuk analisis

- Suhu detektor : 250 °C
- Suhu injektor : 250 °C
- Gas pembawa : Helium (He)
- Total aliran (*flow*) : 24,5 mL/ menit
- Rasio Split : 10 : 1
- Aliran Split : 20 mL/ menit
- Jumlah injeksi : 1  $\mu\text{L}$



Kurva kalibrasi diperlukan untuk penentuan konsentrasi metil ester dalam biodiesel. Kurva kalibrasi untuk masing-masing senyawa standar/metil ester dibuat melalui tahapan berikut ini. 10 jenis metil ester disiapkan dengan variasi konsentrasi tertentu. Kemudian, setiap konsentrasi metil ester diinjeksikan kedalam GC. Konsentrasi metil ester yang telah diketahui di-plot-kan terhadap respon GC (luas area). Persamaan regresi dari kurva kalibrasi metil ester digunakan untuk penentuan kadar metil ester dalam biodiesel.

### 3.3.9. Perhitungan Aktivitas dan Selektivitas Katalis

Aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi PFAD dihitung dari persentase konversi FFA dan yield biodiesel yang terbentuk. Perhitungan persentase konversi FFA dihitung dengan persamaan 3.2 dan *yield* biodiesel dengan persamaan 3.3

$$\text{Konversi FFA} = \frac{\text{FFA awal} - \text{FFA akhir}}{\text{FFA awal}} \times 100\% \dots \dots \dots (3.2)$$

Sedangkan *yield* biodiesel dihitung dengan persamaan 3.3.

$$\text{Yield biodisel} = \frac{\sum \text{konsentrasi metil ester (mg/L)} \times \text{VBiodiesel (L)}}{\text{Massa PFAD (mg)}} \times 100\% \dots (3.3)$$



## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, material HKUST-1 disintesis dengan metode solvothermal hasil modifikasi dari prosedur yang telah dilaporkan oleh Li dan Yang (2007) dan Seo dkk. (2009), dari prekursor tembaga nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), asam benzen-1,3,5-trikarboksilat ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) dalam pelarut campuran N’N-dimetilformamida (DMF), etanol dan aquades (1:1:1) pada suhu 120 °C selama 12 jam. Padatan Ni-HKUST-1 juga disintesis dengan metode yang sama seperti sintesis HKUST-1, tetapi disertai penambahan nikel nitrat heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dan pengurangan  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dengan jumlah  $\text{H}_3\text{BTC}$  dan pelarut yang sama. Adapun variasi rasio mol nikel nitrat terhadap tembaga nitrat berturut-turut sebagai berikut : 1/19, 2/18, 4/16 dan 6/14. Selanjutnya juga dilakukan sintesis material HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan penambahan asam asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 2 mmol sebagai modulator pada variasi jumlah prekursor, pelarut dan metode yang sama. Material yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD, FT-IR, SEM-EDX, TGA dan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen, kemudian ditentukan aktivitasnya sebagai katalis esterifikasi *Palm Fatty Acid Destilated* (PFAD).

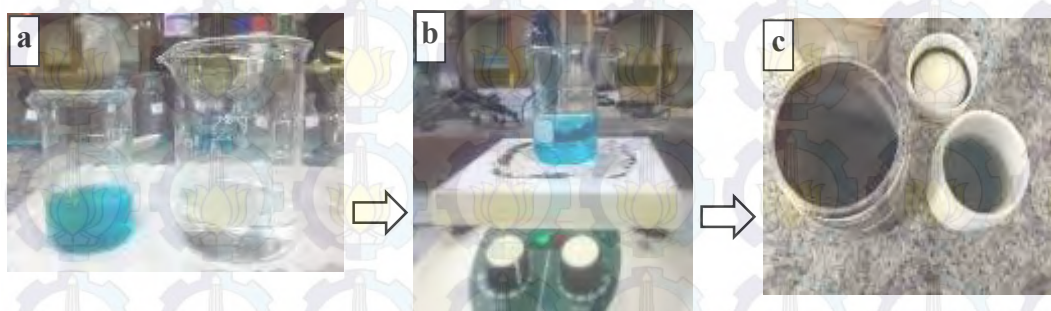
#### 4.1. Sintesis HKUST-1 dan Ni-HKUST-1

##### 4.1.1. Sintesis HKUST-1

Sintesis HKUST-1 diawali dengan pelarutan 4,833 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dalam 33,5 mL aquades sampai terbentuk larutan homogen berwarna biru (Gambar 4.1a). Terbentuknya larutan homogen ini mengindikasikan bahwa  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  telah terionisasi menjadi ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Warna biru teramati karena ion  $\text{Cu}^{2+}$  memiliki 9 elektron pada orbital d. Adanya orbital d yang belum terisi penuh memungkinkan adanya transisi elektron yang disertai dengan penyerapan radiasi dengan panjang gelombang sinar tampak (Effendy 2013). Selanjutnya pada tempat lain dilakukan pelarutan 2,101 g  $\text{H}_3\text{BTC}$  dalam 67 mL pelarut yang mengandung campuran N’N-dimetilformamida (DMF) dan etanol (1:1) hingga terbentuk larutan homogen tak berwarna (Gambar 4.1a). Pada proses ini penggunaan pelarut DMF yang



merupakan pelarut polar non-protik akan membantu deprotonasi ligan  $\text{H}_3\text{BTC}$  (Chui dkk, 1999). Sementara itu pencampuran etanol saat preparasi larutan kedua dilakukan untuk menurunkan derajat disosiasi asam karboksilat. Dalam air derajat disosiasi asam dan ion  $\text{H}^+$  tinggi. Ketika larutan kedua yang mengandung  $\text{H}_3\text{BTC}$  dicampur dengan larutan pertama, perbedaan konsentrasi ion  $\text{H}^+$  mempengaruhi laju deprotonasi  $\text{H}_3\text{BTC}$ . Jika konsentrasi ion  $\text{H}^+$  tinggi, akan mengurangi laju deprotonasi  $\text{H}_3\text{BTC}$  dan menurunkan laju nukleasi yang berakibat pada pembentukan kristal yang lebih besar (Na dkk., 2012). Setelah kedua larutan tersebut dicampur dan diaduk selama 15 menit dengan pengaduk *magnetic* terbentuk larutan homogen (Gambar 4.1b), kemudian dipindahkan ke dalam *teflon-lined stainless steel autoclave* (Gambar 4.1c) dan dipanaskan dalam oven pada suhu  $120\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Proses inilah yang disebut dengan proses solvotermal.



Gambar 4.1 Proses sintesis HKUST-1

Reaksi yang terjadi dalam proses solvotermal ditampilkan pada Gambar 2.4 (sub-bab 2.3). Setelah proses solvotermal selesai terbentuk endapan biru pada dasar *autoclave* serta filtrat yang berwarna kebiruan. Campuran ini selanjutnya didinginkan sampai suhu kamar, padatan mengendap di bawah dan terpisah dengan filtratnya yang berwarna biru keruh. Endapan dipisahkan dengan cara penyaringan, kemudian dicuci dengan cara perendaman dalam 30 mL DMF selama 24 jam dan diulangi sebanyak dua kali. Proses ini bertujuan untuk menghilangkan sisa reaktan yang tidak beraksi seperti sisa ligan  $\text{H}_3\text{BTC}$  (Sumida dkk., 2011). Pada perendaman dengan DMF yang pertama diperoleh warna DMF yang awalnya tidak berwarna berubah menjadi keruh. Perubahan warna tersebut dimungkinkan terjadi karena DMF telah melarutkan sisa ligan  $\text{H}_3\text{BTC}$ . Pada perendaman yang kedua, warna DMF tidak berubah, tetap tak berwarna. Ini menunjukkan bahwa sudah tidak ada



sisa ligan yang terlarut dalam DMF. Pada akhir proses ini warna padatan berubah menjadi lebih pekat.

Pencucian dilanjutkan dengan perendaman dalam 30 mL metanol pada suhu 60 °C selama 24 jam. Proses pencucian ini dilakukan sebanyak dua kali, untuk menghilangkan sisa DMF yang ada dalam padatan (Chowdhury dkk., 2009). Pada proses ini, DMF yang terperangkap dalam pori akan melarut dengan metanol sehingga proses penghilangan DMF melalui pencucian metanol ini tidak mempengaruhi struktur dari padatan tersebut (Yan dkk., 2014). DMF yang memiliki titik didid sebesar 154 °C tidak dapat dihilangkan melalui proses pemanasan meskipun dalam keadaan vakum. Pada perendaman yang pertama, warna metanol berubah menjadi kebiruan yang menunjukkan adanya DMF yang terlarut dalam metanol, seiring dengan semakin lama waktu perendaman dengan pemanasan yang sempurna, warna metanol berangsur-angsur menjadi jernih. Pemanasan yang merata pada padatan akan memisahkan padatan dari DMF secara sempurna. Pada proses perendaman yang kedua warna metanol tetap tak berwarna, ini mengindikasikan bahwa pada proses ini DMF dalam padatan sudah hilang. Padatan yang diperoleh lalu dibiarkan kering pada suhu ruang selama 12 jam untuk menghilangkan sisa metanol, sehingga diperoleh padatan kering berwarna biru yang bersih dan dinotasikan sebagai HKUST-1 (Gambar 4.2 (a)).



Gambar 4.2 Padatan hasil sintesis HKUST-1 (a) HKUST-Mod (b)

#### 4.1.2. Sintesis HKUST-1 dengan Penambahan Modulator Asam Asetat

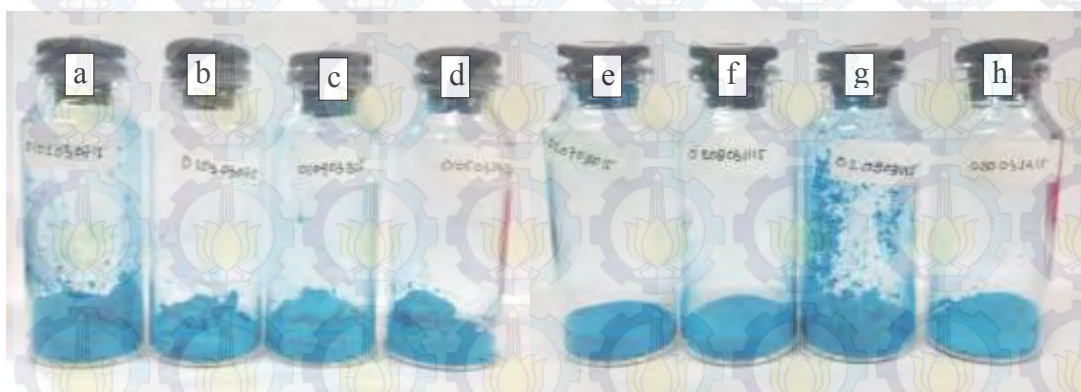
Sintesis HKUST-1 dengan penambahan modulator dilakukan dengan metode yang sama dengan sintesis HKUST-1. Asam asetat sebanyak 2 mmol ditambahkan pada saat pelarutan tembaga nitrat dalam aquades dan diaduk selama 15 menit



dengan pengaduk *magnetic* sampai homogen. Ion asetat berperan sebagai ligan monolinker atau modulator yang akan berkompetisi dengan ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Terikatnya ion asetat dengan ion  $\text{Cu}^{2+}$  akan memutus reaksi pembentukan kerangka, sehingga mampu menurunkan ukuran kristal dari mikro menjadi nano (menghambat pembentukan molekul yang lebih besar) (Na dkk., 2012). Tahapan proses selanjutnya sama dengan proses sintesis HKUST-1. Padatan kering yang diperoleh juga berwarna biru (Gambar 4.2 (b)) dan dinotasikan sebagai HKUST-Mod.

#### 4.1.3. Sintesis Ni-HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 Dengan Modulator

Metode sintesis Ni-HKUST-1 sama dengan metode sintesis HKUST-1. Penambahan nikel nitrat heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dilakukan pada saat pelarutan  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dalam aquades. Pemilihan Ion  $\text{Ni}^{2+}$  sebagai material doping didasarkan pada penelitian yang telah dilaporkan oleh Min dkk. (2014) bahwa ion  $\text{Ni}^{2+}$  dapat meningkatkan *hydrostability* dari MOF yang dihasilkan. Disamping itu adanya Ni dalam kerangka MOF dapat meningkatkan kinerja dari MOF dalam penggunaannya sebagai katalis atau *hydrogen storage*. Dalam aplikasinya sebagai katalis, Ni-MOF harus memiliki sisi aktif seperti asam Lewis, pori yang dapat diakses oleh reaktan serta stabil terhadap suhu reaksi (Bosch dkk., 2014). Penambahan nikel nitrat dilakukan pada berbagai variasi rasio mol Ni/Cu 1/19, 2/18, 4/16 dan 6/14. Prosedur ini juga diulangi dengan penambahan 2 mmol asam asetat sebagai modulator. Padatan hasil sintesis Ni-HKUST-1 dengan dan tanpa modulator ditampilkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Padatan hasil sintesis Ni-HKUST-1. a) Ni(1)-HKUST-1, b) Ni(2)-HKUST-1, c) Ni(4)-HKUST-1, d) Ni(6)-HKUST-1, e) Ni(1)-HKUST-Mod, f) Ni(2)-HKUST-Mod, g) Ni(4)-HKUST-Mod dan h) Ni(6)-HKUST-Mod



Semua padatan biru yang diperoleh kemudian ditimbang dan hasilnya ditabulasikan pada Tabel 4.1. Pada Ni-HKUST-1 diperoleh massa tertinggi pada rasio mol Ni/Cu = 4/16 (Ni(4)-HKUST-1). Pengamatan yang sama juga terjadi pada sintesis Ni-HKUST-1 dengan penambahan modulator. Ni(4)-HKUST-Mod memiliki massa yang paling tinggi diantara HKUST-Mod. Akan tetapi massa padatan hasil sintesis dengan penambahan modulator secara keseluruhan lebih rendah dibandingkan dengan massa padatan hasil sintesis tanpa penambahan modulator.

Tabel 4.1 Massa Padatan Hasil Sintesis Setelah Pencucian

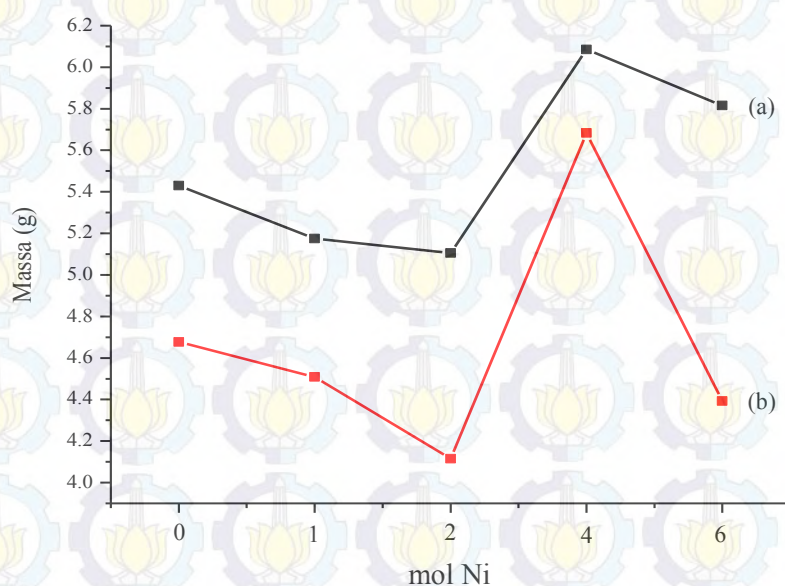
Nama	Cu-Nitrat (mmol)	Ni-Nitrat (mmol)	H <sub>3</sub> BTC (mmol)	Asam Asetat (mmol)	Massa setelah dicuci (g)
HKUST-1	20	0	10	0	5,43
Ni(1)-HKUST-1	19	1	10	0	5,18
Ni(2)-HKUST-1	18	2	10	0	5,11
Ni(4)-HKUST-1	16	4	10	0	6,08
Ni(6)-HKUST-1	14	6	10	0	5,82
HKUST-Mod	20	0	10	2	4,68
Ni(1)-HKUST-Mod	19	1	10	2	4,51
Ni(2)-HKUST-Mod	18	2	10	2	4,11
Ni(4)-HKUST-Mod	16	4	10	2	5,68
Ni(6)-HKUST-Mod	14	6	10	2	4,39

Seperti yang telah disebutkan diatas penambahan modulator pada proses sintesis HKUST-1 akan menghambat proses pertumbuhan kristal yang disebabkan oleh kompetisi antara ligan multilinker H<sub>3</sub>BTC dengan ligan monolinker asam asetat untuk bereaksi dengan ion Cu<sup>2+</sup> (Na dkk., 2012). Selain itu, penambahan modulator dapat mempengaruhi pH system sehingga berpengaruh pada laju deprotonasi ligan H<sub>3</sub>BTC. Pada penelitian ini pH campuran reaksi pembentukan HKUST-1 dengan modulator yang diukur dengan kertas indikator universal bernilai



sekitar 4 lebih rendah dibandingkan dengan pH campuran reaksi pembentukan HKUST-1 tanpa modulator yang bernilai sekitar 5.

Menurut Guo dkk. (2012) jika pH campuran reaksi lebih tinggi, maka laju deprotonasi  $H_3BTC$  lebih tinggi dibandingkan dengan campuran reaksi yang pHnya lebih rendah. Peningkatan laju deprotonasi akan mempercepat laju nukleasi yang dapat menghasilkan massa padatan yang lebih banyak pada nilai pH sintesis yang lebih tinggi menyebabkan ion BTC yang terdeprotonasi untuk berkoordinasi dengan ion logam lebih banyak karena laju deprotonasi  $H_3BTC$  meningkat, sehingga laju nukleasi semakin cepat. begitu pula sebaliknya pada nilai pH yang semakin rendah menyebabkan laju deprotonasi  $H_3BTC$  semakin lambat, sehingga laju nukleasi juga semakin lambat. Oleh karena itu pada penelitian ini massa padatan hasil sintesis tanpa penambahan modulator semuanya lebih tinggi dibandingkan dengan yang dengan modulator seperti pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Kurva massa padatan hasil sintesis terhadap jumlah mol Ni (a) tanpa modulator (b) dengan modulator

#### 4.2. Karakterisasi padatan hasil sintesis

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD), spektrofotometer FT-IR, *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Thermo Gravimetry Analyzer* (TGA) dan adsorpsi-desorpsi  $N_2$ .



#### 4.2.1. Hasil karakterisasi dengan X-Ray diffraction (XRD)

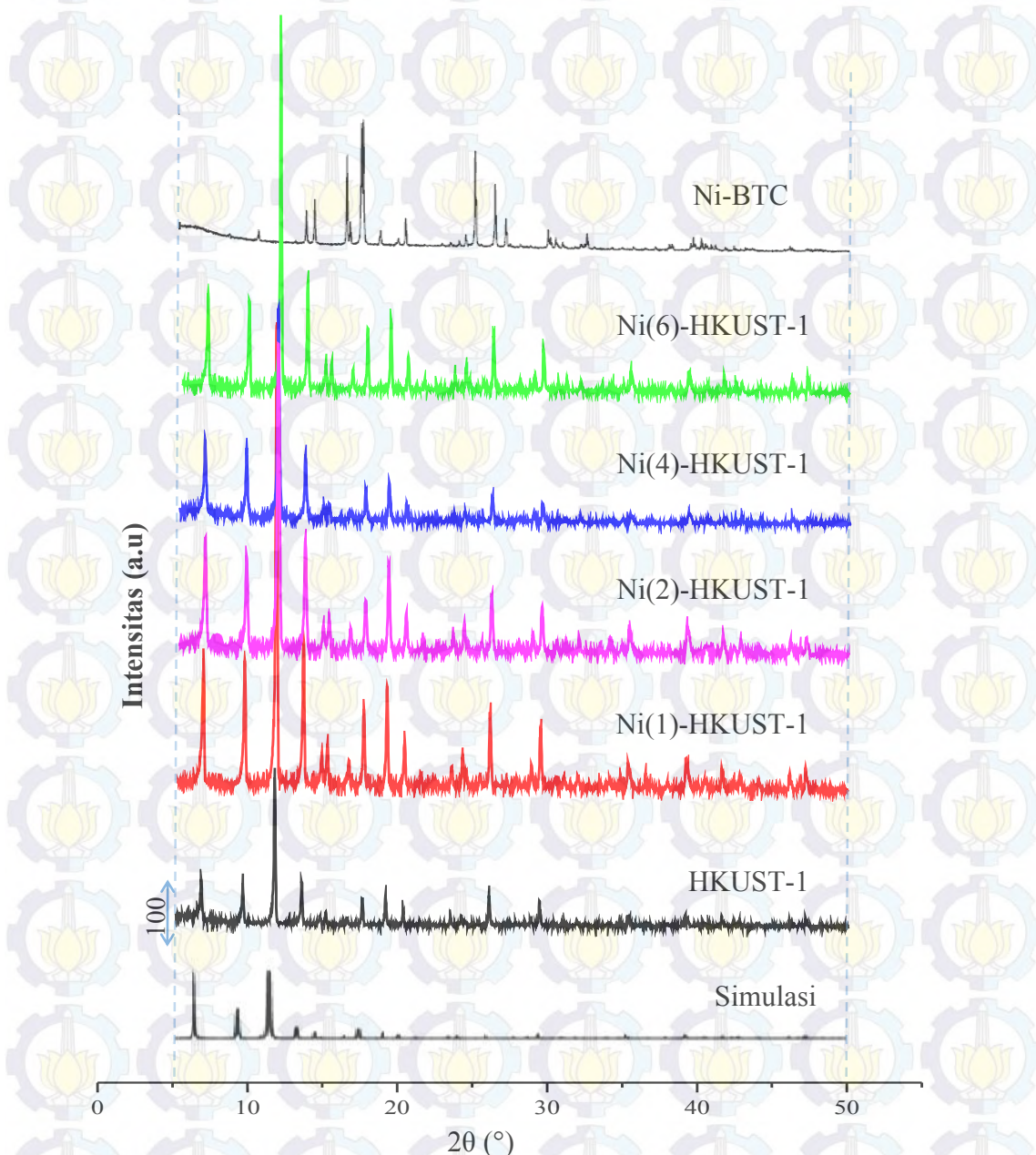
Analisis XRD dilakukan untuk mengetahui struktur kristal dan kristalinitas dari padatan hasil sintesis. Pola difraksi padatan hasil sintesis dan  $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2$  ditunjukkan pada Gambar 4.5 dan 4.6. Semua padatan hasil sintesis menunjukkan puncak-puncak difraksi yang sesuai dengan puncak karakteristik HKUST-1 yang telah dilaporkan oleh Biemmi dkk. (2009) dan Serna dkk. (2012), yaitu pada  $2\theta = 11,6^\circ$  (intensitas tertinggi) dan pada  $2\theta = 6,7; 9,5$  dan  $13,4^\circ$  (intensitas yang lebih rendah). Pola difraktogram hasil simulasi dari HKUST-1 yang telah dilaporkan oleh Wang dkk. (2013) memiliki puncak karakteristik pada  $2\theta = 6,7; 9,5$  dan  $11,6^\circ$  dengan puncak tertinggi yang khas pada  $2\theta = 11,6^\circ$ , yang dapat dilihat pada Tabel 4.2. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa seluruh padatan hasil sintesis pada penelitian ini merupakan material HKUST-1.

Difraktogram padatan hasil sintesis dengan penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  yang disertai dengan pengurangan ion  $\text{Cu}^{2+}$  pada penelitian ini tidak mengubah pola difraktogram dari Ni-HKUST-1 dan Ni-HKUST-Mod yang dihasilkan. Hal ini dibuktikan dengan tidak adanya pergeseran secara signifikan pada puncak-puncak karakteristik dari HKUST-1. Hasil karakterisasi XRD mengindikasikan bahwa telah terjadi substitusi ion  $\text{Cu}^{2+}$  oleh ion  $\text{Ni}^{2+}$ . Hal ini didasarkan pada teori pembentukan senyawa kompleks, bahwa ion logam pusat dapat digantikan oleh ion logam lain yang memiliki bilangan koordinasi dan muatan yang sama serta jari-jari ionik yang tidak jauh berbeda (Effendy, 2013). Tan dkk. (2012) melaporkan bahwa ion  $\text{Ni}^{2+}$  dapat bereaksi dengan ligan  $\text{H}_3\text{BTC}$  membentuk  $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2$ . Pada penelitian ini, penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  kedalam campuran reaktan tidak menghasilkan  $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2$  yang didasarkan pada tidak terlihat adanya puncak karakteristik dari  $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2$  pada difraktogram padatan hasil sintesis, oleh karena itu dapat dinyatakan bahwa ion  $\text{Ni}^{2+}$  telah terkoordinasi dalam kerangka HKUST-1 melalui substitusi ion  $\text{Cu}^{2+}$ , atau dapat dikatakan ion  $\text{Ni}^{2+}$  telah terdoping dalam HKUST-1. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Li dkk. (2012). Li melakukan doping ion  $\text{Ni}^{2+}$  ke dalam MOF-5 dan diperoleh pola difraksi Ni-MOF-5 yang sama dengan MOF-5.

Pada  $2\theta = 38$  dan  $41^\circ$  terdapat puncak dengan intensitas rendah. Adanya puncak-puncak tersebut menunjukkan terbentuknya  $\text{Cu}_2\text{O}$  pada saat sintesis

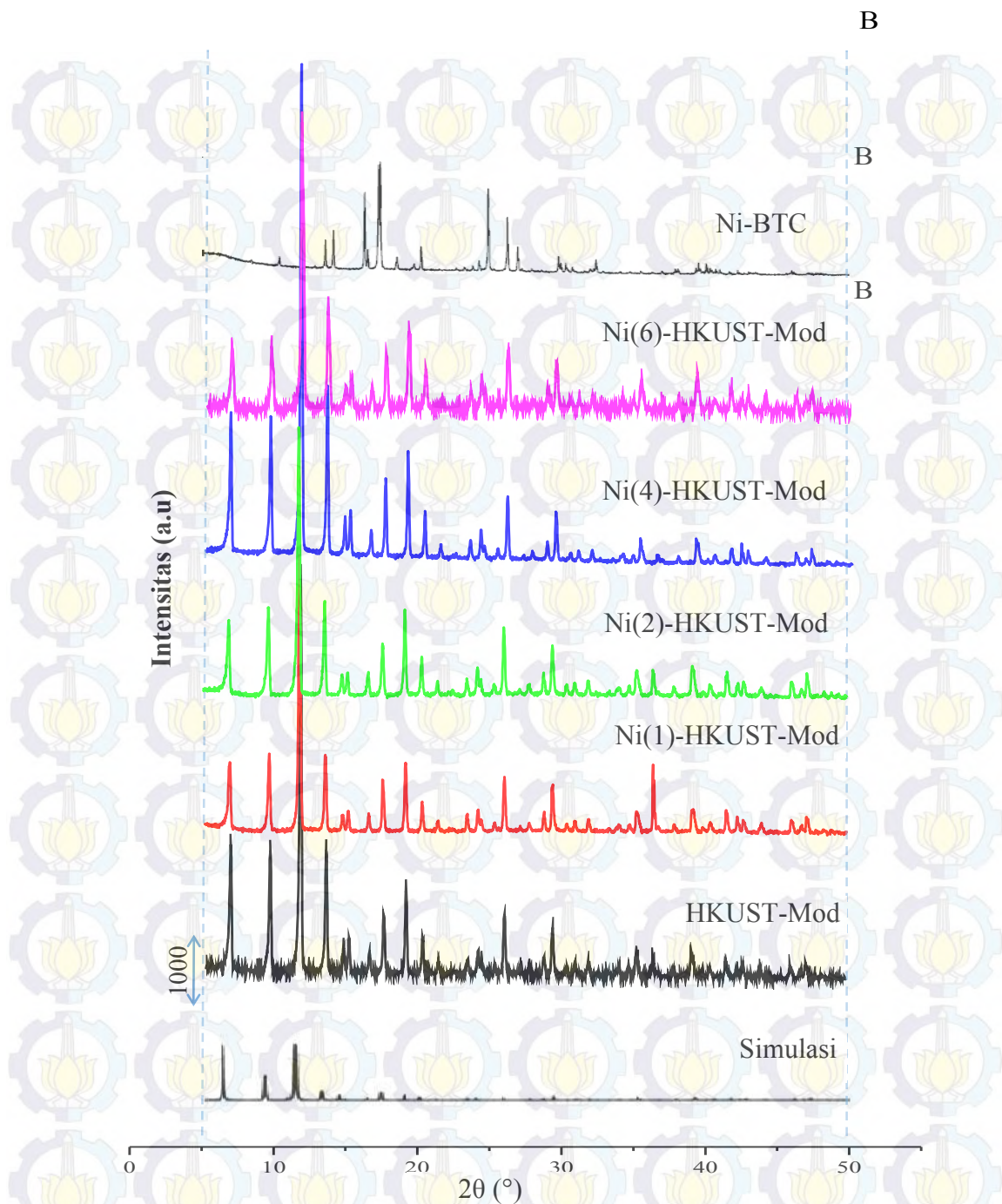


HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan dan tanpa modulator. Hal ini didasarkan pada hasil penelitian Biemmi dkk. (2009) dan Serna dkk. (2012) yang ditampilkan pada Gambar 2.6 dan 2.7 pada sub-bab 2.4.1. Puncak yang mengindikasikan terbentuknya  $\text{Cu}_2\text{O}$  pada sintesis HKUST-1 diperoleh pada sampel yang disintesis dengan metode solvotermal pada suhu  $120^\circ\text{C}$  (Serna dkk., 2012). Intensitas puncak yang mengindikasikan terbentuknya  $\text{Cu}_2\text{O}$  semakin meningkat dengan meningkatnya suhu sintesis (Biemmi dkk., 2009).



Gambar 4.5 Pola difraktogram padatan hasil sintesis tanpa penambahan modulator, Simulasi (Wang dkk., 2013) dan Ni-BTC (Tan dkk., 2012)





Gambar 4.6 Pola difraktogram padatan hasil sintesis dengan penambahan modulator, Simulasi (Wang dkk., 2012) dan Ni-BTC (Tan dkk., 2012)

Apabila difraktogram dari HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan dan tanpa modulator (Gambar 4.5 dan 4.6) dibandingkan, tidak terlihat adanya puncak baru pada difraktogram HKUST-Mod dan Ni-HKUST-Mod. Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam sintesis dengan penambahan modulator tidak menghasilkan material lain seperti  $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2$ . Penambahan modulator akan



berpengaruh terhadap pH dari campuran reaktan yang selanjutnya akan berpengaruh pada bentuk dan ukuran kristal yang akan dibahas pada sub-bab selanjutnya (Guo dkk., 2012).

Pengamatan lebih detail pada difraktogram HKUST-1 hasil sintesis tanpa penambahan modulator menunjukkan bahwa intensitas puncak pada sudut  $2\theta = 11,6^\circ$  dari Ni(1)-HKUST-1 paling tinggi dibandingkan dengan HKUST-1, Ni(2)-HKUST-1, Ni(4)-HKUST-1 dan Ni(6)-HKUST-1. Tingginya intensitas Ni(1)-HKUST-1 menunjukkan bahwa material ini memiliki kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan Ni-HKUST-1 lainnya. Hal ini karena kenaikan intensitas difraktogram mengindikasikan peningkatan kristalinitas dari padatan yang dianalisis. Semakin tinggi kristalinitas suatu padatan maka intensitas difraksi XRD-nya akan semakin tinggi (West, 2013). Tingginya kristalinitas Ni(1)-HKUST-1 dimungkinkan karena jumlah logam Ni yang ditambahkan pada campuran reaktan pembentukan Ni(1)-HKUST-1 paling sedikit dibandingkan dengan variasi penambahan Ni lainnya. Berdasarkan deret reaktifitas dapat diketahui bahwa logam Ni lebih reaktif dibandingkan dengan logam Cu (Chang, 2005). Dengan demikian penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam campuran reaktan akan menyebabkan reaksi berjalan lebih cepat. Apabila reaksi berjalan lebih cepat akan memungkinkan terjadinya penurunan kristalinitas dari padatan yang dihasilkan sehingga pada penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  yang lebih banyak kristalinitas padatan yang dihasilkan akan menurun.

Pengamatan yang berbeda diperoleh pada difraktogram Ni-HKUST-1 termodulasi (Ni-HKUST-Mod). Pada Ni-HKUST-Mod intensitas puncak pada sudut  $2\theta = 11,6^\circ$  yang paling tinggi diperoleh pada rasio Ni/Cu = 4/16 (Ni(4)-HKUST-Mod). Perbedaan ini dimungkinkan terjadi karena adanya pengaruh modulator pada reaksi pembentukan Ni-HKUST-Mod. Seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa penggunaan modulator asam asetat akan memperlambat laju deprotonasi dari ligan  $\text{H}_3\text{BTC}$  sehingga reaksi berjalan lebih lambat. Dengan reaksi yang berjalan lebih lambat, sehingga padatan yang diperoleh dapat memiliki kristalinitas yang lebih tinggi meskipun ion  $\text{Ni}^{2+}$  lebih banyak.

Derajat kristalinitas dihitung dengan cara membandingkan antara total intensitas puncak karakteristik dengan total intensitas puncak karakteristik yang



paling besar. Total intensitas puncak karakteristik yang paling besar dijadikan sebagai standar guna menentukan derajat kristalinitas dari seluruh padatan hasil sintesis. Hasil perhitungan derajat kristalinitas dari seluruh padatan hasil sintesis ditabulasikan pada Tabel 4.2. Berdasarkan Tabel 4.2 dapat diketahui bahwa sampel Ni(4)-HKUST-Mod memiliki total intensitas puncak karakteristik terbesar, sehingga sampel Ni(4)-HKUST-Mod diasumsikan memiliki derajat kristalinitas sebesar 100%, sedangkan sampel Ni(4)-HKUST-1 memiliki derajat kristalinitas sebesar 46,18%, ini menunjukkan bahwa sampel Ni(4)-HKUST-Mod lebih kristalin dan memiliki keteraturan yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel Ni(4)-HKUST-1. Untuk Ni-HKUST-1 tanpa modulator yang memiliki derajat kristalinitas paling tinggi adalah sampel Ni(1)-HKUST-1 yaitu sebesar 91,63%.

Tabel 4.2 Puncak karakterisasi dan derajat kristalinitas dari padatan hasil sintesis

Sampel	Intensitas pada sudut 2 $\theta$ (°)				Derajat kristalinitas (%)
	6,7	9,5	11,6	13,4	
HKUST-1	102,5	103,85	394,54	105,23	24,08
Ni(1)-HKUST-1	411,85	401,2	1422,61	451,65	91,63
Ni(2)-HKUST-1	431,15	358,36	1304,09	418,39	85,65
Ni(4)-HKUST-1	255,28	208,4	677,69	213,16	46,18
Ni(6)-HKUST-1	258,43	243,8	929,92	292,86	58,82
HKUST-Mod	433,16	422	1351,12	408,13	89,14
Ni(1)-HKUST-Mod	263,8	281,17	1000,66	274,7	62,07
Ni(2)-HKUST-Mod	282,99	332,53	1045,47	321,06	67,58
Ni(4)-HKUST-Mod	431,25	424,78	1561,77	515,07	100,00
Ni(6)-HKUST-Mod	279,07	284,21	1246,92	433,66	76,51

Sesuai dengan data difraktogram (Gambar 4.5 dan 4.6) untuk HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 tanpa modulator menunjukkan bahwa sampel yang memiliki intensitas difraksi paling tinggi adalah sampel Ni(1)-HKUST-1, sedangkan untuk HKUST-Mod dan Ni-HKUST-Mod yang memiliki intensitas difraksi tertinggi adalah sampel Ni(4)-HKUST-Mod. Hal tersebut sesuai dengan hasil perhitungan derajat kristalinitas (Tabel 4.2). Berdasarkan hasil perhitungan derajat kristalinitas dapat diketahui bahwa doping ion Ni<sup>2+</sup> dalam HKUST-1 dapat meningkatkan kristalinitas dari Ni-HKUST-1, akan tetapi terdapat kondisi optimum untuk



mencapai kristalinitas tertinggi yaitu pada rasio mol Ni/Cu sebesar 1/19. Hal ini juga terjadi pada Ni-HKUST-Mod, akan tetapi kondisi optimum untuk mencapai kristalinitas tertingginya berbeda. Pada Ni-HKUST-Mod kristalinitas tertinggi diperoleh dengan penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  pada rasio mol Ni/Cu sebesar 4/16. Berdasarkan Tabel 4.2 juga diketahui bahwa Ni-HKUST-1 dengan modulator memiliki kristalinitas dan keteraturan yang lebih tinggi dibandingkan HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 tanpa modulator, kecuali untuk sampel Ni(5) dan Ni(6)-HKUST-1. Kedua material tersebut memiliki kristalinitas yang lebih besar dibandingkan dengan Ni(5) dan Ni(6)-HKUST-Mod. Lebih tingginya kristalinitas dan keteraturan dari Ni-HKUST-Mod dapat terjadi karena terdapat kompetisi antara ligan benzen-1,3,5-trikarboksilat yang memiliki gugus fungsi karboksilat di ketiga ujungnya dengan modulator asam asetat yang hanya memiliki satu gugus fungsi karboksilat pada proses solvotermal. Apabila ion logam berikatan dengan satu gugus fungsi dari asam asetat maka proses polimerisasi pembentukan kerangka akan terhenti. Terhentinya proses polimerisasi inilah yang dapat meningkatkan kristalinitas dari padatan yang dihasilkan (Ren dkk., 2014; Tsuruoka dkk., 2009)

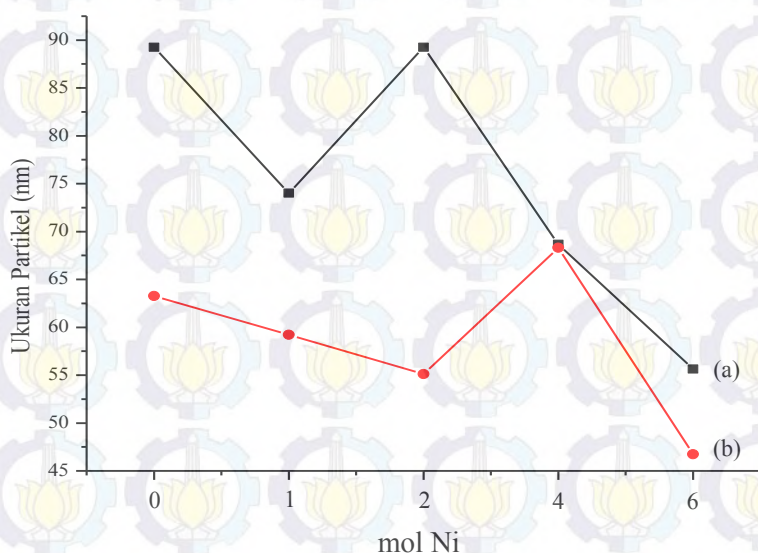
Selain kristalinitas, data XRD dapat digunakan untuk perhitungan ukuran partikel dengan persamaan Scherrer (Cullity, 1967). Hasil dari perhitungan ukuran partikel secara teori ditabulasikan pada Tabel 4.3. Berdasarkan pada Tabel 4.3, ukuran partikel dari HKUST-Mod dan Ni-HKUST-Mod secara keseluruhan lebih kecil dibandingkan dengan HKUST-1 dan Ni-HKUST-1. Hasil ini dapat diperoleh karena penambahan modulator dalam campuran reaktan pembentukan HKUST-Mod dan Ni-HKUST-Mod. Seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa penambahan modulator menyebabkan adanya kompetisi antara ion BTC dengan ion asetat untuk berikatan dengan ion logam yang membuat laju polimerisasi pembentukan kerangka terhenti, sehingga pembentukan kristal yang lebih besar terhambat (Na dkk., 2012; Wang dkk., 2013). Dengan demikian dalam kondisi dan waktu sintesis yang sama ukuran partikel dari HKUST-Mod dan Ni-HKUST-Mod yang dihasilkan lebih kecil dari pada HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 yang disintesis tanpa modulator. Hasil ini juga ditampilkan pada Gambar 4.7



Tabel 4.3. Ukuran partikel HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan dan tanpa modulator

No	Sampel	Ukuran Partikel (nm)
1	HKUST-1	89,2
2	Ni(1)-HKUST-1	74,0
3	Ni(2)-HKUST-1	89,2
4	Ni(4)-HKUST-1	68,6
5	Ni(6)-HKUST-1	55,6
6	HKUST-Mod	63,2
7	Ni(1)-HKUST-Mod	59,2
8	Ni(2)-HKUST-Mod	55,0
9	Ni(4)-HKUST-Mod	68,3
10	Ni(6)-HKUST-Mod	46,7

Hasil yang berbeda diperoleh pada penambahan logam Ni dengan rasio mol Ni/Cu sebesar 4/16. Pada rasio ini, Ni(4)-HKUST-1 dan Ni(4)-HKUST-Mod memiliki ukuran yang hampir sama. Hal ini disebabkan oleh pH campuran reaktan yang semakin asam karena penambahan modulator. Seperti telah dituliskan sebelumnya pH campuran reaktan yang lebih asam akan menghambat laju deprotonasi ligan  $H_3BTC$  sehingga laju nukleasi akan semakin lambat. Dengan laju nukleasi yang semakin lambat akan memungkinkan terbentuknya kristal dengan ukuran yang lebih besar.



Gambar 4.7. Kurva ukuran partikel HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 terhadap jumlah mol Ni (a) dengan modulator (b) tanpa modulator



#### 4.2.2. Hasil karakterisasi dengan spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR)

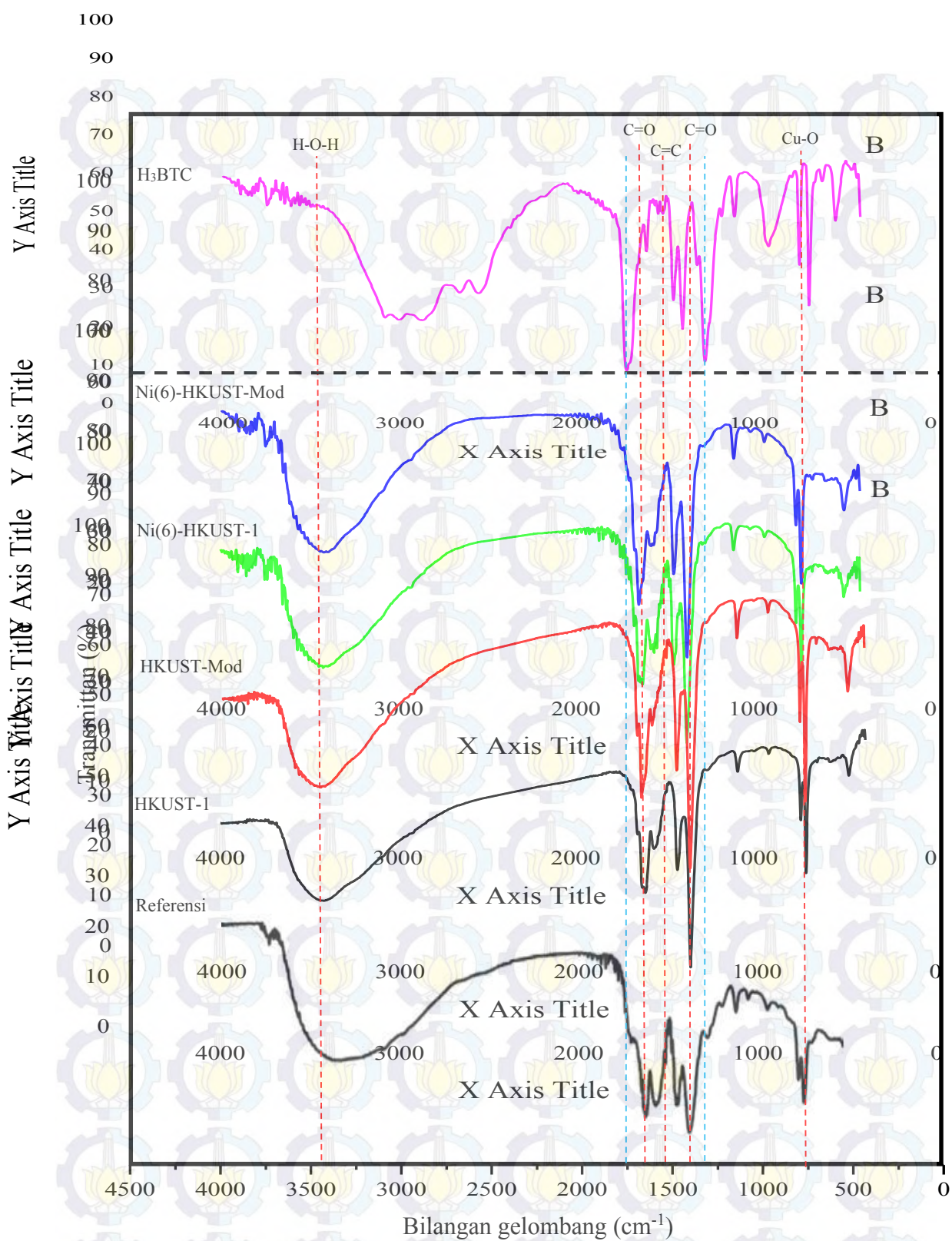
Gugus fungsi kristal HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 hasil sintesis ditentukan dari hasil karakterisasi dengan spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR). Sampel yang dikarakterisasi dengan FT-IR pada penelitian ini, sampel HKUST-1, HKUST-Mod, Ni(6)-HKUST-1 dan Ni(6)-HKUST-Mod. Hasil karakterisasi dengan FT-IR ditampilkan dalam bentuk kurva bilangan gelombang versus persen transmittan pada Gambar 4.8.

Spektra FT-IR pada keempat sampel secara umum menunjukkan puncak serapan pada bilangan gelombang yang hampir sama. Keseluruhan puncak karakterisasi material secara ringkas ditabulasikan pada Tabel 4.4. Kemiripan puncak-puncak yang muncul antar satu sampel dengan sampel yang lain menunjukkan bahwa sampel-sampel yang terbentuk mengandung gugus-gugus fungsi yang sama. Pada spektra FT-IR dari ke empat sampel tampak pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $1558\text{--}1647\text{ cm}^{-1}$  dan  $1400\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi ulur *asymmetric* dan *symmetric* karakteristik dari gugus karboksilat pada HKUST-1 dan  $3400\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi ulur dari  $\text{--OH}$  sesuai yang telah dilaporkan sebelumnya oleh Li dkk. (2013) dan Wang dkk. (2013). Hasil ini menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis memiliki gugus fungsi yang sama dengan MOF HKUST-1.

Tabel 4.4 Bilangan gelombang yang muncul pada HKUST-1 referensi dan hasil sintesis

Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )					Jenis vibrasi
Wang dkk., (2013)	HKUST-1	HKUST-Mod	Ni(6)-HKUST-1	Ni(6)-HKUST-Mod	
3440	3421,83	3443,05	3394,83	3421,83	OH
1646	1627,97	1647,26	1624,12	1645,33	C=O
1588	1579,75	1589,40	1558,54	1568,18	C=O
1450	1448,58	1450,52	1448,59	1448,59	C=C





Gambar 4.8 Spektra FT-IR HKUST-1, Ni-HKUST-1 dan H<sub>3</sub>BTC



Spektra FT-IR dari padatan hasil sintesis berbeda dengan spektra FT-IR dari ligan H<sub>3</sub>BTC. Pada Gambar 4.8 terlihat adanya pergeseran bilangan gelombang. Pada Gambar 4.8 (H<sub>3</sub>BTC) dapat dilihat adanya pita serapan pada daerah bilangan gelombang 1718 dan 1276 cm<sup>-1</sup> (garis putus-putus biru) yang merupakan vibrasi ulur dari gugus C=O dan C-OH, sedangkan pada spektra HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 secara keseluruhan tidak terlihat adanya pita serapan pada kedua daerah tersebut. Pada spektra HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 memiliki pita serapan pada daerah bilangan gelombang sekitar 1558-1647 cm<sup>-1</sup> dan sekitar 1400 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi ulur karakteristik dari *asymmetric* dan *symmetric* gugus karboksilat (Li dkk., 2013). Tidak adanya pita serapan pada spektra-spektra tersebut karena ligan H<sub>3</sub>BTC telah terdeprotonasi dan menjadi kompleks dengan ion Cu<sup>2+</sup> (Wang dkk., 2013), serta hilangnya sisa asam benzenetrikarboksilat yang bereaksi akibat dari pencucian dengan DMF (Khan dkk., 2009). Hal ini semakin memperkuat hasil karakterisasi dengan XRD, bahwa pada penelitian ini HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 telah berhasil disintesis.

Adanya molekul air dalam HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 hasil sintesis, dibuktikan dengan munculnya puncak pada daerah bilangan gelombang sekitar 3400 cm<sup>-1</sup>. Menurut Wang dkk. (2013) adanya pita serapan pada daerah 3705-2683 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya air yang teradsorpsi, hal ini dibuktikan dengan munculnya pita serapan pada daerah tersebut berasal dari vibrasi ulur gugus OH dari molekul air.

Terdapat puncak pada bilangan gelombang ~700 cm<sup>-1</sup>. Berdasarkan literatur, spektra ini menunjukkan ikatan Cu-O pada kompleks Cu-BTC. Munculnya puncak pada bilangan gelombang 400-500 cm<sup>-1</sup> menunjukkan terbentuknya CuO dan Cu<sub>2</sub>O pada saat nukleasi kristal (Kumar dkk., 2013). Hasil ini sesuai dengan hasil karakterisasi dengan XRD.

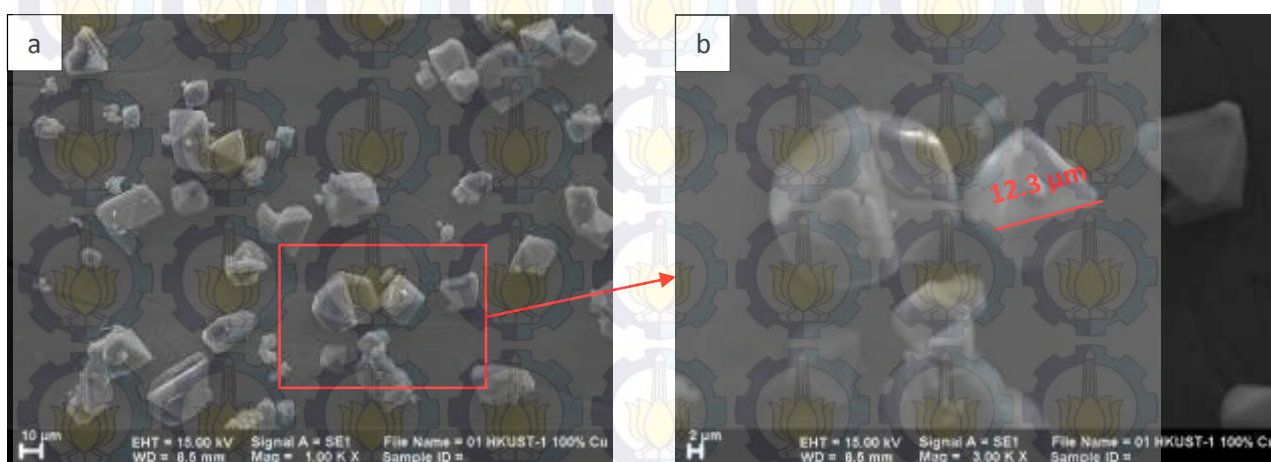
#### **4.2.3. Hasil karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope-Energy***

##### ***Dispersive X-ray (SEM-EDX)***

Morfologi padatan hasil sintesis dapat diketahui dari hasil karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Karakterisasi ini juga untuk mengetahui pengaruh penambahan ion Ni<sup>2+</sup> dan penambahan modulator pada saat



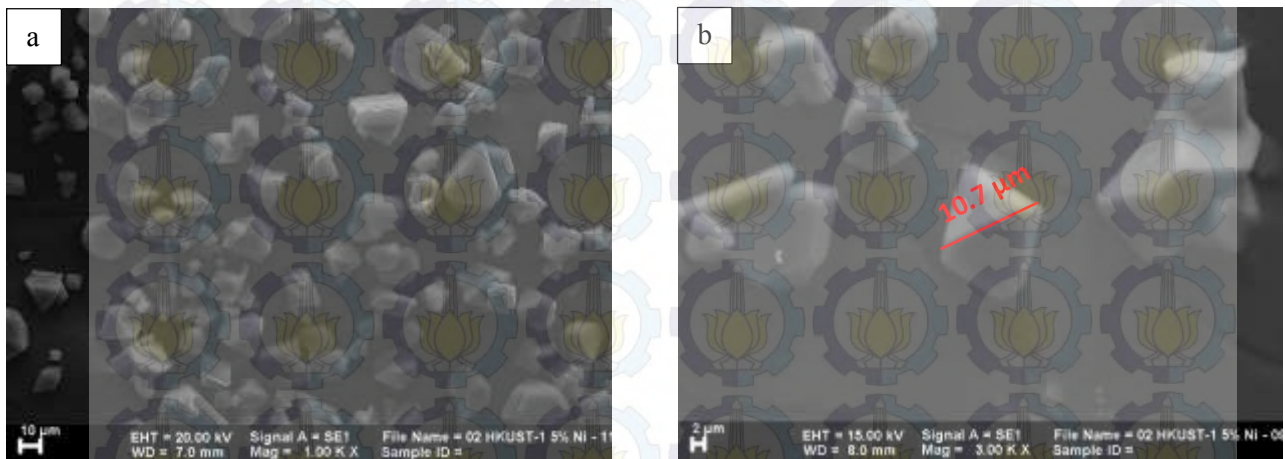
sintesis terhadap morfologi dari HKUST-1. Sampel yang dikarakterisasi dengan SEM meliputi HKUST-1, HKUST-Mod, Ni(1)-HKUST-1, Ni(1)-HKUST-Mod, Ni(4)-HKUST-1 dan Ni(4)-HKUST-Mod. Morfologi dari HKUST-1, Ni(1)-HKUST-1, Ni(4)-HKUST-1 berturut-turut ditampilkan pada Gambar 4.9, 4.10 dan 4.11. Dari gambar 4.9 dapat dilihat bahwa material HKUST-1 sebagian memiliki morfologi berbentuk oktahedral seperti yang dilaporkan oleh Lin dkk. (2012) yang ditampilkan pada Gambar 2.12 (sub-bab 2.4.5) meskipun tidak seragam karena hanya sebagian saja yang terlihat memiliki bentuk oktahedral.



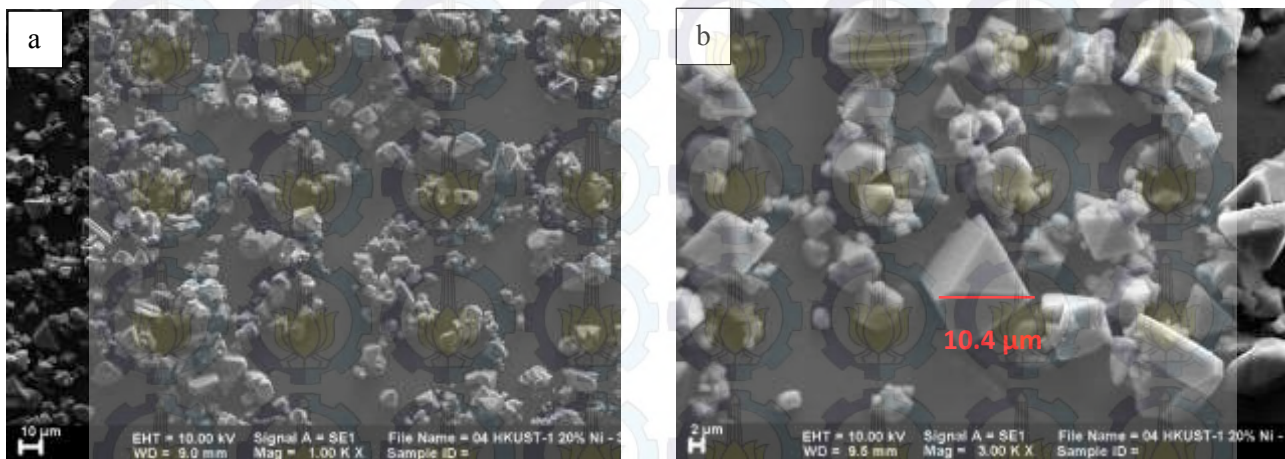
Gambar 4.9. Morfologi HKUST-1 (a) perbesaran 1000 x, (b) perbesaran 3000 x

Hasil SEM dari Ni(1)-HKUST-1 dan Ni(4)-HKUST-1 (Gambar 4.10 dan 4.11) menunjukkan bahwa Ni-HKUST-1 memiliki morfologi yang sama dengan HKUST-1. Tidak adanya perubahan morfologi pada Ni-HKUST-1 menunjukkan bahwa penambahan ion logam Ni dan penambahan modulator tidak mengubah morfologi HKUST-1 dan Ni-HKUST-1, akan tetapi pada Gambar 4.10 morfologi dari Ni(1)-HKUST-1 terlihat lebih seragam bila dibandingkan dengan morfologi dari Ni(4)-HKUST-1 dan HKUST-1. Hal ini dapat disebabkan oleh kristalinitas dari Ni(1)-HKUST-1 yang lebih tinggi dibandingkan dengan kedua sampel tersebut seperti telah dikonfirmasi dengan hasil karakterisasi dengan XRD.





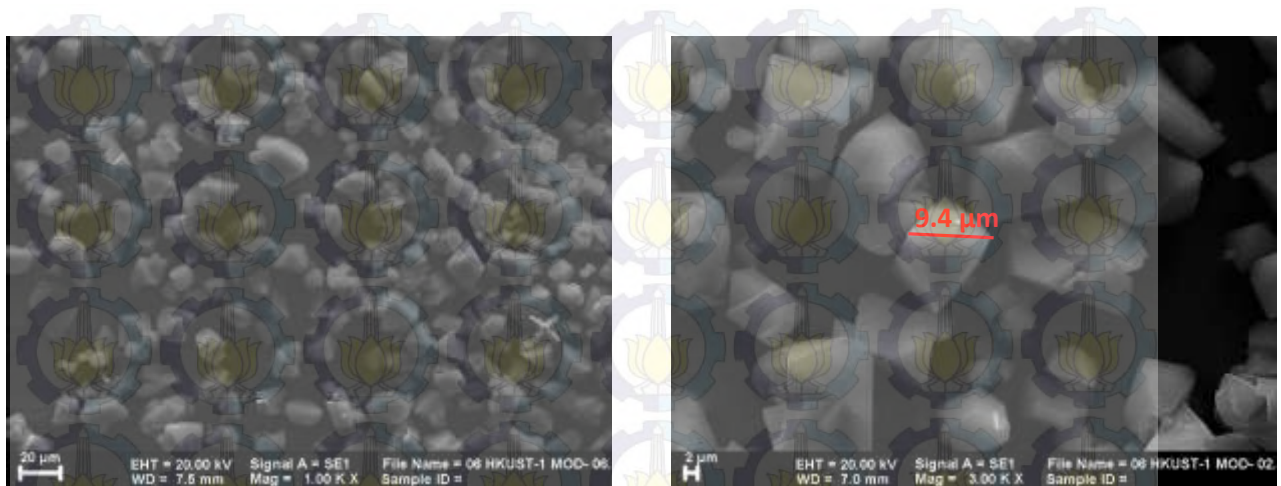
Gambar 4.10. Morfologi Ni(1)-HKUST-1(a) perbesaran 1000 x, (b) perbesaran 3000 x



Gambar 4.11. Morfologi Ni(4)-HKUST-1 (a) perbesaran 1000 x, (b) perbesaran 3000 x

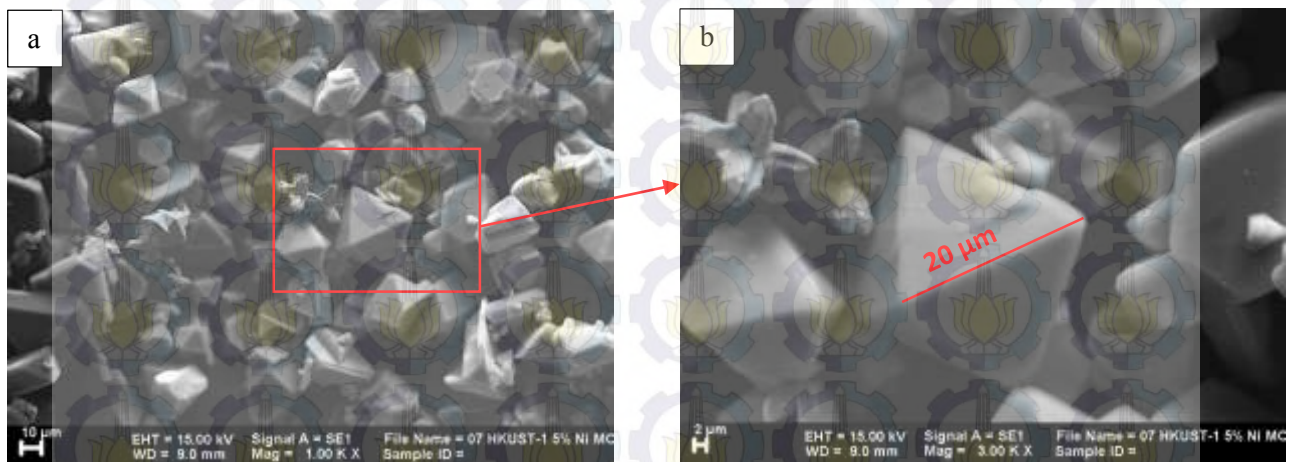
Morfologi dari HKUST-Mod ditunjukkan pada Gambar 4.12, dari gambar tersebut terlihat bahwa HKUST-Mod memiliki morfologi yang sama dengan HKUST-1, akan tetapi HKUST-Mod memiliki ukuran yang lebih kecil dibandingkan dengan HKUST-1 (Gambar 4.9). Hal ini dapat disebabkan adanya modulator pada proses sintesis yang dapat menghentikan proses polimerisasi pembentukan kristal karena adanya kompetisi ligan monolinker dengan ligan multilinker (Na dkk., 2012). Meskipun demikian HKUST-Mod terlihat memiliki keseragaman yang lebih tinggi dibandingkan dengan HKUST-1, selain itu morfologi dari HKUST-Mod lebih jelas terlihat jika dibandingkan dengan HKUST-1. Hal ini karena kristalinitas dari HKUST-Mod lebih tinggi dibandingkan dengan kristalinitas HKUST-1.





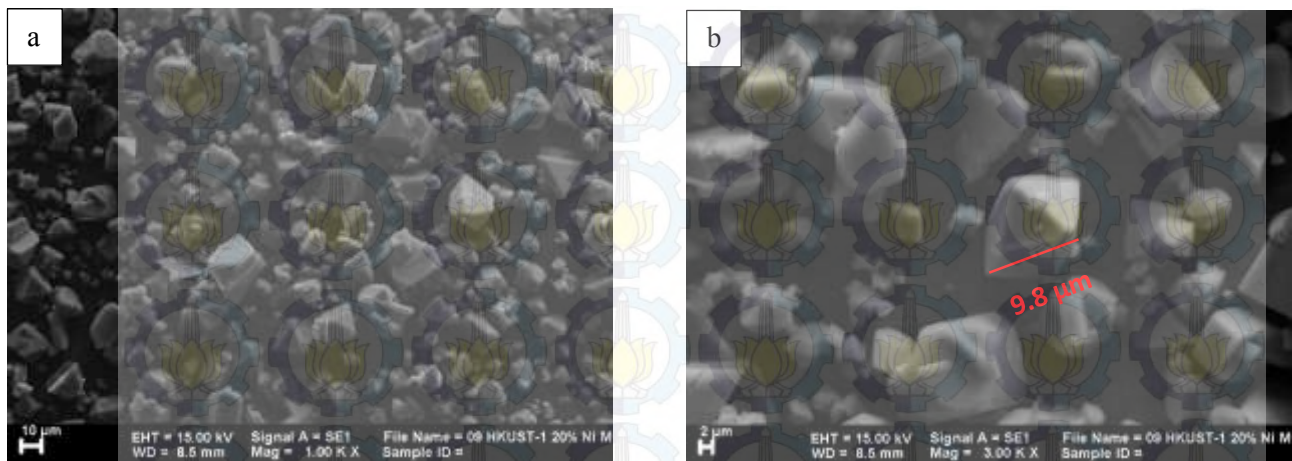
Gambar 4.12. Morfologi HKUST-Mod (a) perbesaran 1000 x, (b) perbesaran 3000 x

Gambar 4.13 dan 4.14 menampilkan morfologi dari Ni(1)-HKUST-Mod dan Ni(4)-HKUST-Mod. Pada gambar tersebut terlihat bahwa Ni(1)-HKUST-Mod dan Ni(4)-HKUST-Mod memiliki morfologi yang tidak seragam tetapi lebih teratur dibandingkan dengan HKUST-Mod. Selain itu pada Gambar 4.13 terlihat bahwa Ni(1)-HKUST-Mod memiliki ukuran kristal yang lebih besar jika dibandingkan dengan HKUST-Mod dan Ni(4)-HKUST-Mod. Pada gambar tersebut juga terlihat adanya bentuk kristal yang tidak sempurna menyerupai bintang.



Gambar 4.13. Morfologi Ni(1)-HKUST-Mod (a) perbesaran 1000 x, (b) perbesaran 3000 x





Gambar 4.14. Morfologi Ni(4)-HKUST-Mod (a) perbesaran 1000 x, (b) perbesaran 3000 x

Ukuran partikel dari sampel dihitung dengan metode Martin (Lin dkk., 2012; Williams dan Wang, 2012), ukuran partikel diukur dengan membuat garis melintang dari ujung ke ujung kemudian dibandingkan dengan skala pada SEM sehingga didapat ukuran partikel sebenarnya. Hasil perhitungan ukuran partikel dari sampel ditabulasikan pada Tabel 4.5. Dari tabel tersebut dapat diketahui bahwa penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan penambahan modulator cenderung memperkecil ukuran partikel.

Tabel 4.5. Ukuran partikel hasil SEM HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan dan tanpa modulator

Sampel	Ukuran Partikel ( $\mu\text{m}$ )
HKUST-1	12,4
Ni(1)-HKUST-1	10,7
Ni(4)-HKUST-1	10,4
HKUST-Mod	9,3
Ni(1)-HKUST-Mod	20
Ni(4)-HKUST-Mod	9,8
Referensi (Lin dkk., 2012)	15

Dari Tabel 4.5 dapat diketahui bahwa penambahan modulator dapat menurunkan ukuran partikel dari padatan HKUST-1, akan tetapi pada sampel Ni(4)-HKUST-1 ukuran partikel yang diperoleh semakin besar. Hasil ini sesuai dengan penjelasan sebelumnya yaitu karena penambahan ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  dan modulator.



Adanya bentuk kristal yang tidak sempurna pada Ni(1)-HKUST-Mod dapat disebabkan oleh suasana sistem yang lebih asam menyebabkan rusaknya struktur kristal HKUST-1 (Umemura dkk, 2011). Selain itu menurut Wang dkk. (2012) untuk mendapatkan bentuk kristal oktahedral, pH yang lebih tinggi menyebabkan laju nukleasi lebih cepat sehingga kristal terus tumbuh melalui agregasi inti kecil atau nanopatales dengan tidak adanya agen capping.

Unsur-unsur penyusun padatan hasil sintesis dapat diketahui dengan EDX yang dinyatakan dalam satuan persen berat (%berat). Hasil Spektrum EDX juga menunjukkan bahwa sampel HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 terdiri atas unsur-unsur yang digunakan sebagai prekursoranya yaitu Cu, C, O dan Ni. Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada unsur lain yang terbentuk selama proses sintesis dan tidak didapatkan adanya unsur lain dengan kadar yang relatif tinggi, hal ini mengindikasikan bahwa tidak adanya pengotor dalam sampel hasil sintesis.

Berdasarkan hasil unsur penyusun padatan dapat diketahui pengaruh doping ion logam Ni. Apabila keberadaan logam Ni dalam satuan % berat maka dapat dipastikan bahwa Ni telah terdoping dalam kerangka HKUST-1 membentuk Ni-HKUST-1. Hasil analisis EDX untuk HKUST-1, HKUST-Mod, Ni(1)-HKUST-1, Ni(1)-HKUST-Mod, Ni(4)-HKUST-1 dan Ni(4)-HKUST-Mod ditabulasikan dalam Tabel 4.6. Dalam tabel tersebut menunjukkan perkiraan komposisi dari unsur karbon (C), oksigen (O), tembaga (Cu) dan nikel (Ni) pada beberapa titik kristal HKUST-1 dan Ni-HKUST-1.

Tabel 4.6 Komposisi Berat Hasil Analisis Dengan EDX

No	Unsur	komposisi berat (%)					
		HKUST-1	HKUST-Mod	Ni(1)-HKUST-1	Ni(1)-HKUST-Mod	Ni(4)-HKUST-1	Ni(4)-HKUST-Mod
1	C	29,08	28,39	47,74	24,21	35,41	30,44
2	O	32,86	39,52	32,31	26,76	24,59	35,20
3	Cu	38,06	32,09	19,62	41,60	39,80	32,49
4	Ni	-	-	0,32	1,30	0,20	1,87

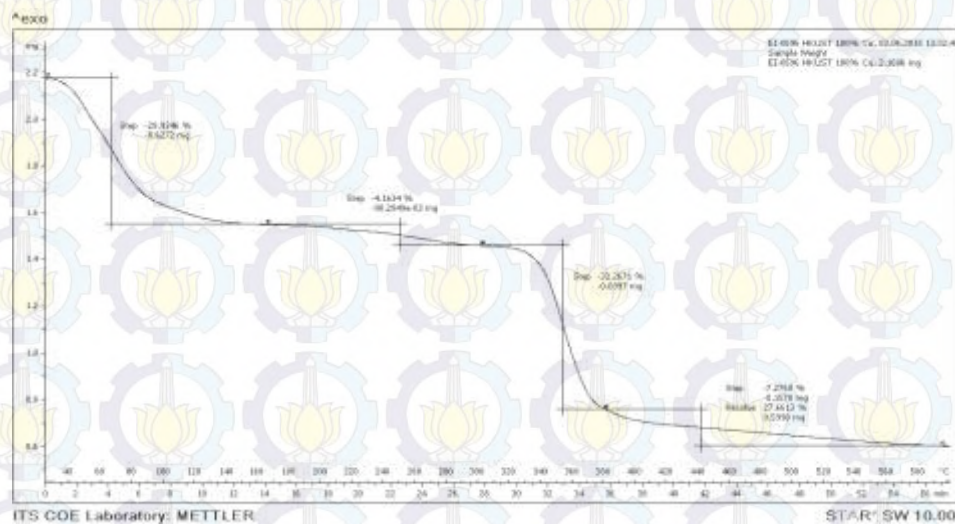
Pengaruh penambahan modulator dapat dilihat dari kenaikan persentase komposisi berat oksigen (O) pada HKUST-Mod dan Ni(4)-HKUST-Mod yang awalnya 32,86% menjadi 39,52 % dan 24,59% menjadi 35,20%. Hal ini



menandakan bahwa asam asetat telah berada dalam kerangka padatan HKUST-1 dan Ni-HKUST-Mod. Doping ion logam Ni dapat dibuktikan dengan adanya unsur Ni dalam Ni-HKUST-1. Untuk Ni(1)-HKUST-1 dan Ni(4)-HKUST-1 berturut-turut sebesar 0,32 dan 0,20% sedangkan Ni(1)-HKUST-Mod dan Ni(4)-HKUST-Mod berturut-turut sebesar 1,30 dan 1,87% hal tersebut menunjukkan bahwa ion logam Ni telah terdoping dalam HKUST-1 membentuk Ni-HKUST-1. Selain dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa penambahan modulator dapat meningkatkan jumlah ion logam Ni yang terdoping dalam HKUST-1.

#### 4.2.4. Hasil *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA)

Penentuan kestabilan termal dan pengurangan berat kristal karena kenaikan suhu dari HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 hasil sintesis dilakukan dengan karakterisasi *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA). Penurunan massa yang terjadi menunjukkan komponen-komponen penyusun HKUST-1 dan Ni-HKUST-1. Hasil karakterisasi dengan TGA ditampilkan dalam bentuk kurva penurunan % berat senyawa dalam cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu ( $^{\circ}\text{C}$ ). Pada karakterisasi dengan TGA dilakukan pemanasan hingga  $600^{\circ}\text{C}$  dan menghasilkan kurva termogram. Kurva TGA HKUST-1 menunjukkan empat tahap penurunan berat seperti pada Gambar 4.15.



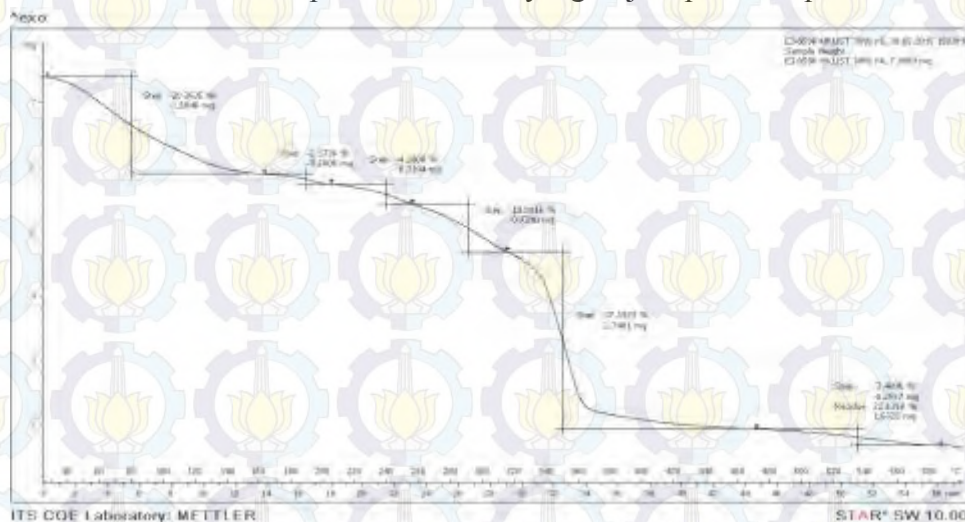
Gambar 4.15 Termogram HKUST-1

Penurunan berat pertama pada kisaran suhu  $30\text{--}170^{\circ}\text{C}$  sebesar 28,92%. Penurunan berat ini terjadi akibat penguapan air yang teradsorpsi di permukaan material yang memiliki titik didih  $100^{\circ}\text{C}$  dan sisa pelarut metanol yang memiliki



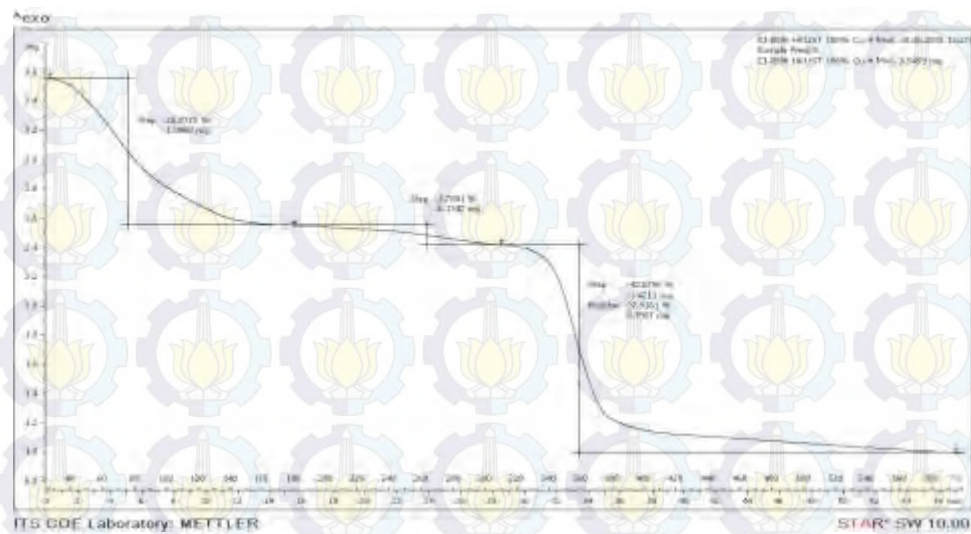
titik didih 64,7 °C (Chui dkk., 1999; Chowdhury dkk., 2009). Penurunan kedua sebesar 4,16% pada rentang 170-310 °C. Pada tahapan ini terjadi penurunan massa yang disebabkan oleh hilangnya molekul organik yaitu pelarut DMF, hal ini sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh (Ren dkk., 2014; Zhao dkk., 2008). Penurunan ketiga sebesar 32,26% pada rentang 310-380 °C. Penurunan ketiga terjadi karena rusaknya kerangka HKUST-1. Sampel mengalami pengurangan berat yang signifikan pada kisaran suhu 300-400 °C karena terjadi dekomposisi ligan karboksilat dan rusaknya struktur HKUST-1 yang membentuk Cu<sub>2</sub>O. Cu<sub>2</sub>O terbentuk saat pemanasan mencapai suhu 350 °C (Biemmi dkk., 2009). Penurunan keempat terjadi pada rentang 380-600 °C sebesar 7,27%, jadi total berat yang hilang dari sampel HKUST-1 sebesar 72,61%. Stabilitas termal ditentukan saat padatan mulai mengalami dekomposisi ligan organik yang berarti padatan tidak lagi mampu mempertahankan struktur kerangkanya (Biemi dkk., 2009; Chowdhury dkk., 2009). Hasil ini menunjukkan *framework* HKUST-1 tidak stabil pada suhu diatas 350°C.

Kurva Ni-HKUST-1 tidak berbeda dengan kurva HKUST-1, seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.16, terjadi empat tahap penurunan berat dari Ni(6)-HKUST-1. Penurunan pertama sebesar 20,36% pada rentang suhu 30-170 °C, penurunan kedua terjadi pada rentang suhu 170-310 °C sebesar 53,56%, penurunan ketiga sebesar 37, 19% dan penurunan keempat sebesar 3,46% pada rentang suhu 470-600 °C, sehingga total penurunan berat pada Ni(6)-HKUST-1 sebesar 77.10%. Hasil ini lebih besar dari penurunan berat yang terjadi pada sampel HKUST-1.

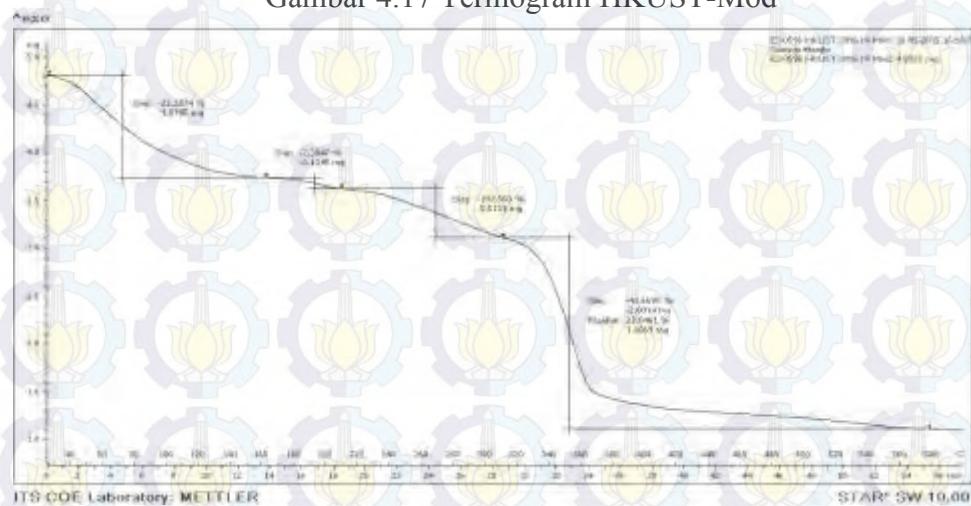


Gambar 4.16 Termogram Ni(6)-HKUST-1





Gambar 4.17 Termogram HKUST-Mod



Gambar 4.18 Termogram Ni(6)-HKUST-Mod

Kurva TGA dari HKUST-Mod seperti pada gambar 4.17 menunjukkan tiga tahap penurunan berat, demikian pula dengan Ni(6)-HKUST-Mod yang ditampilkan pada gambar 4.18. Sebenarnya kurva dari HKUST-Mod dan Ni(6)-HKUST-Mod tidak berbeda dengan kurva HKUST-1. Pada HKUST-Mod, penurunan berat pertama sebesar 28,37% terjadi pada rentang suhu 30-170 °C, penurunan kedua terjadi pada rentang suhu 170-310 °C sebesar 3,78% dan penurunan ketiga pada rentang suhu 310-600 °C sebesar 40,07%, sehingga total penurunan berat dari HKUST-Mod sebesar 72,22%. Pada tahap ketiga penurunan berat sampel HKUST-Mod terjadi penurunan drastis pada suhu 360 °C. Hal ini menunjukkan bahwa HKUST-Mod memiliki stabilitas termal yang lebih tinggi daripada HKUST-1 dan Ni-HKUST-1. Pada kurva Ni(6)-HKUST-Mod terjadi juga tiga tahap penuruna berat. Tahap pertama terjadi pada rentang suhu 30-170 °C



sebesar 22,28%, tahap kedua terjadi pada 170-310 °C sebesar 13,03% dan penurunan tahap ketiga sebesar 41,65% terjadi pada rentang suhu 310-600 °C dengan penurunan berat yang signifikan pada suhu 350 °C.

Pada penelitian ini, penambahan ion logam Ni dalam HKUST-1 serta HKUST-1 termodulasi tidak mempengaruhi stabilitas termal dari HKUST-1 dan Ni-HKUST-1. Rusaknya kerangka HKUST-1 pada seluruh sampel terjadi pada kisaran suhu 350 °C. Akan tetapi penambahan modulator saat sintesis HKUST-1 membuat stabilitas termal dari HKUST-Mod meningkat menjadi 360 °C. Persentase pengurangan berat masing-masing padatan hasil sintesis ditabulasikan dalam Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Persentase pengurangan berat padatan hasil sintesis

Sampel	Massa Padatan yang Hilang pada Rentang Suhu Tertentu			Stabilitas Termal (°C)
	Tahap I	Tahap II	Tahap III	
HKUST-1	25-160 °C: 28,92 %	160-310 °C: 4,16 %	310-400 °C: 32,26 %	350
HKUST-Mod	25-160 °C: 28,37 %	160-310 °C: 3,78	310-400 °C: 40,07 %	360
Ni(6)-HKUST-1	25-160 °C: 20,36 %	160-310 °C: 4,20 %	310-400 °C: 37,19 %	350
Ni(6)-HKUST-Mod	25-160 °C: 22,28 %	160-310 °C: 2,38 %	310-400 °C: 41,66 %	350

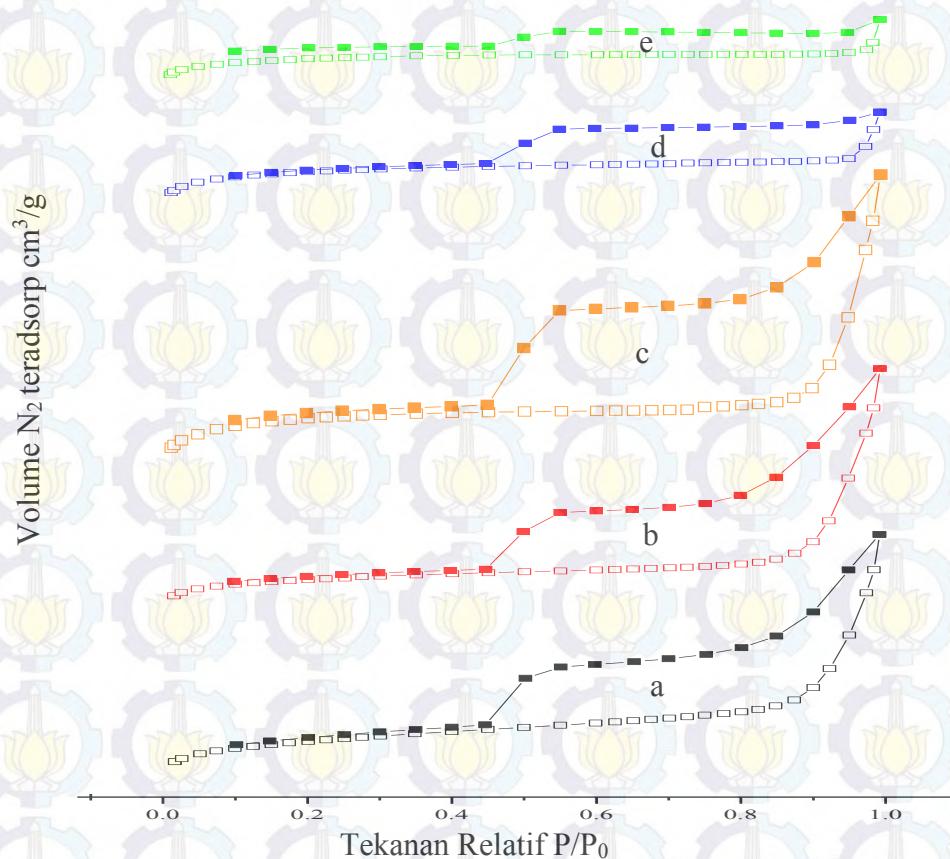
#### 4.2.5. Hasil pengukuran luas permukaan dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen

Adsorpsi-Desorpsi nitrogen digunakan untuk pengukuran luas permukaan dan distribusi ukuran pori dari suatu sampel. Luas permukaan spesifik diamati dengan metode BET ( $S_{BET}$ ), sedangkan distribusi ukuran pori ditentukan dengan metode BJH dan SF (Storck dkk., 1998). Analisis dilakukan pada suhu -196 °C dengan suhu degassing 150 °C selama 12 jam. Kurva isothermal adsorpsi-desorpsi nitrogen pada kristal HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 ditunjukkan pada Gambar 4.19.

Kurva isothermal adsorpsi desorpsi nitrogen pada HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 secara keseluruhan menunjukkan terjadinya aktivitas adsorpsi sejumlah nitrogen pada lapisan monolayer pada pori-pori HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 pada posisi tekanan relatif kurang dari 0,2. Kemudian pada saat tekanan relatif dinaikkan tidak ada perubahan pada jumlah nitrogen yang teradsorb pada permukaan



monolayer hingga tekanan relatif mencapai 0,8. Terjadi kenaikan adsorpsi nitrogen yang signifikan lagi pada tekanan relatif 0,9, ini menunjukkan adanya aktivitas penyerapan sejumlah nitrogen pada dinding pori-pori material HKUST-1 dan Ni-HKUST-1. Ketika tekanan relatif diturunkan, maka akan terjadi desorpsi gas nitrogen. Adapun *histerisis loop* pada tekanan relatif yang lebih tinggi yaitu pada  $P/P_0$  0,4-1. Hasil ini sama dengan kurva isothermal adsorpsi desorpsi nitrogen HKUST-1 yang telah dilaporkan oleh Li dkk., 2013.



Gambar 4.19 Kurva isothermal adsorpsi desorpsi  $N_2$  sampel a) HKUST-1, b) HKUST-Mod, c) Ni(1)-HKUST-Mod, d) Ni(6)-HKUST-1 dan e) Ni(6)-HKUST-Mod

Sesuai dengan IUPAC, tipe kurva isoterm dari ke lima material tersebut adalah campuran tipe I dan IV, yang berarti material ini memiliki struktur mikropori dan mesopori pada waktu yang bersamaan. Akan tetapi terdapat perbedaan kurva pada kurva isoterm yang ditampilkan pada Gambar 4.19. Untuk sampel HKUST-1, HKUST-Mod dan Ni(1)-HKUST-Mod memiliki loop hysteresis yang lebih lebar



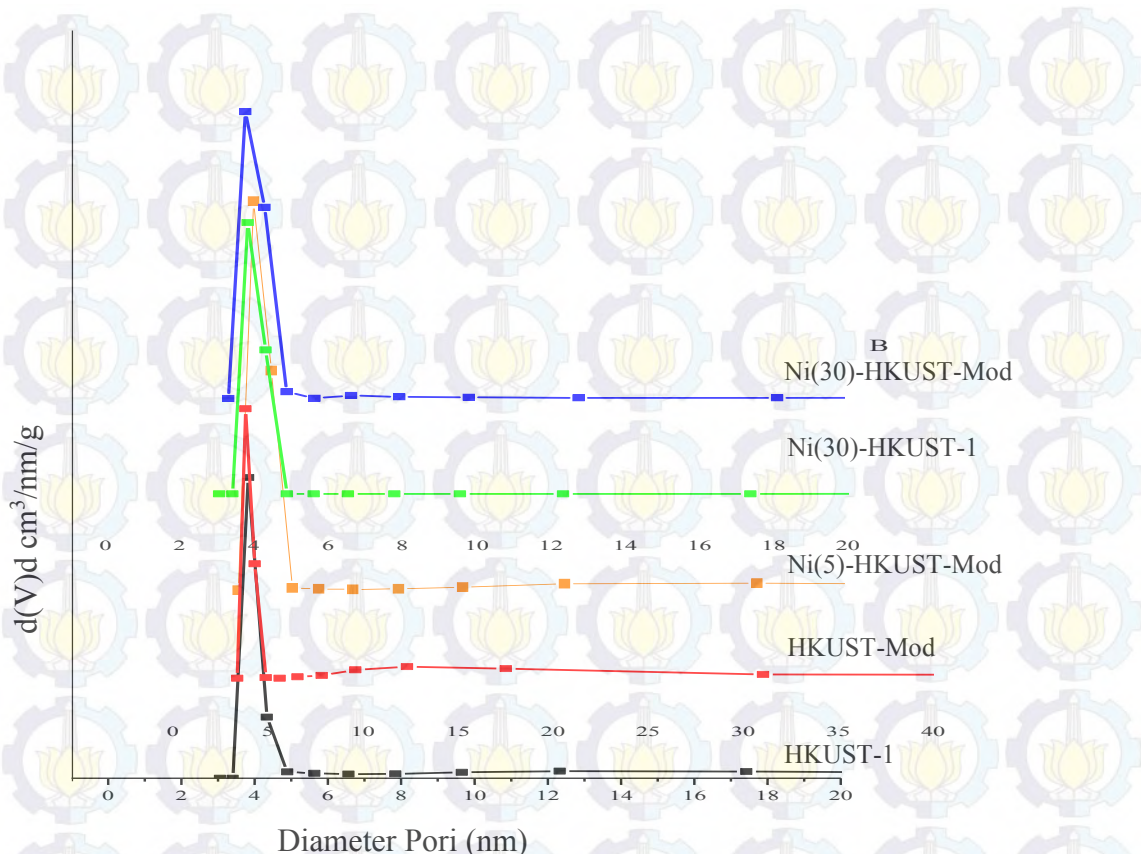
dibandingkan dengan loop hysteresis sampel Ni(6)-HKUST-1 dan Ni(6)-HKUST-Mod ditampilkan pada Gambar 4.19 (a), (b) dan (c), hal ini menunjukkan bahwa sampel HKUST-1 dan HKUST-Mod memiliki struktur mesopori lebih banyak dibandingkan dengan sampel Ni(6)-HKUST-1 dan Ni(6)-HKUST-Mod. Hal ini dapat dikarenakan adanya penambahan ion logam Ni dalam HKUST-1. Luas permukaan BET dan volume pori dari material HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 hasil sintesis dan referensi ditabulasikan dalam Tabel 4.8.

Tabel 4.8 Karakterisasi Pori Material HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan Metode BET

Sampel	Luas permukaan BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume pori ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diameter Pori (nm)
HKUST-1	408,449	0,394	3,823
HKUST-Mod	393,189	0,392	3,815
Ni(1)-HKUST-Mod	407,303	0,202	3,825
Ni(6)-HKUST-1	352,653	0,216	3,836
Ni(6)-HKUST-Mod	512,200	0,319	3,812
(Li dkk, 2013)	575	0,390	-
(Wang dkk, 2013)	993.6	0,470	-

Pada penelitian ini, data yang diperoleh dari adsorpsi-desorpsi nitrogen selanjutnya digunakan untuk mengetahui distribusi pori dari HKUST-1 dan Ni-HKUST-1. Data distribusi ukuran pori dari sampel dengan metode BJH (Barret, Joiner, Halenda) ditunjukkan pada Gambar 4.20. Metode BJH digunakan untuk mengetahui distribusi pori berukuran meso. Pada Gambar tersebut menunjukkan distribusi ukuran pori dari sampel HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 mempunyai pola yang hampir sama. Semua sampel menunjukkan pori berukuran meso dengan teramatinya grafik distribusi ukuran pori pada diameter pori sekitar 2-5 nm tepatnya pada 3,8 nm. Hal ini mengindikasikan bahwa ukuran pori semua sampel pada daerah mesopori. Diameter pori sampel HKUST-1, HKUST-Mod, Ni(1)-HKUST-Mod, Ni(6)-HKUST-1 dan Ni(6)-HKUST-Mod berturut-turut sebesar 3,823; 3,815; 3,825; 3,836 dan 3,812 nm.





Gambar 4.20. Grafik Distribusi Ukuran Pori

#### 4.3. Hasil Esterifikasi *Palm Fatty Acid Destilated* (PFAD)

Padatan Ni-HKUST-1 yang telah disintesis diaplikasikan sebagai katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol. Hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  dan penambahan asam asetat sebagai modulator terhadap kinerja katalis HKUST-1 dalam mengkonversi FFA menjadi metil ester. Reaksi esterifikasi dilakukan dengan perbandingan katalis : minyak : metanol sebesar 0,05 : 1 : 30. Hasil penelitian yang dilaporkan oleh Alaerts dkk., (2006) menunjukkan bahwa HKUST-1 memiliki kecenderungan kuat untuk reaksi yang membutuhkan asam Lewis.

Penentuan kadar FFA dilakukan untuk perhitungan konversi FFA hasil esterifikasi. Konversi FFA hasil esterifikasi PFAD dengan katalis HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 ditabulasikan pada Tabel 4.9. Pada Tabel 4.9 dapat diketahui bahwa sepuluh sampel yang digunakan sebagai katalis reaksi esterifikasi yang aktif untuk mengkonversi FFA menjadi metil ester hanya dua yaitu sampel HKUST-1 dan Ni(1)-HKUST-Mod.



Tabel 4.9 Konversi FFA hasil esterifikasi PFAD

Sampel	Kondisi	Rasio PFAD:Metanol	Konversi FFA (%)
HKUST-1	65 °C selama 2 jam	1:30	30,6
Ni(1)-HKUST-1			0
Ni(2)-HKUST-1			0
Ni(4)-HKUST-1			0
Ni(6)-HKUST-1			0
HKUST-Mod			0
Ni(1)-HKUST-Mod			42,4
Ni(2)-HKUST-Mod			0
Ni(4)-HKUST-Mod			0
Ni(6)-HKUST- Mod			0

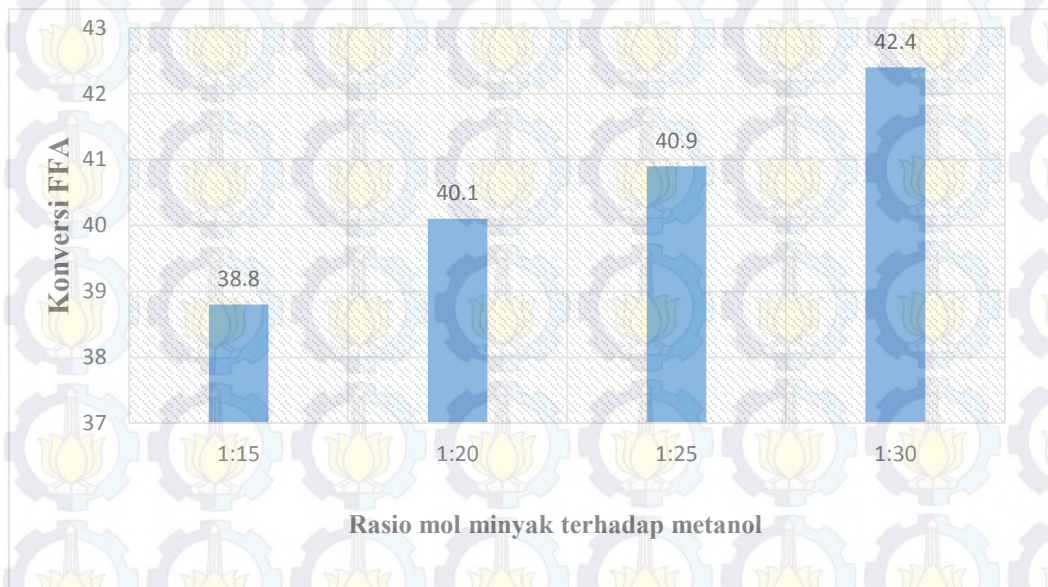
Tidak aktifnya sampel HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 yang lain dapat disebabkan karena kurangnya sisi asam Lewis atau tertutupnya sisi asam Lewis karena jumlah ion  $\text{Ni}^{2+}$  yang terlalu banyak (Nimwattanukul dkk 2006). Nimwattakul dkk. (2006) melaporkan peningkatan jumlah ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam katalis dapat meningkat aktivitas katalitik. Katalis clinoptilolite yang ditambah dengan 1, 5 dan 8% ion  $\text{Ni}^{2+}$  aktivitas katalitiknya meningkat akan tetapi pada penambahan 15% ion  $\text{Ni}^{2+}$  aktivitas katalitiknya menurun.

Selanjutnya, katalis Ni(1)-HKUST-Mod digunakan dalam reaksi esterifikasi PFAD dengan variasi mol rasio PFAD : metanol sebesar 1:15; 1:20, 1:25 dan 1:30 pada suhu 65 °C selama 2 jam. Dari variasi tersebut diperoleh nilai konversi FFA yang meningkat dengan bertambahnya mol metanol dan diperoleh konversi FFA paling besar pada perbandingan mol PFAD : metanol sebesar 1:30 seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.21.

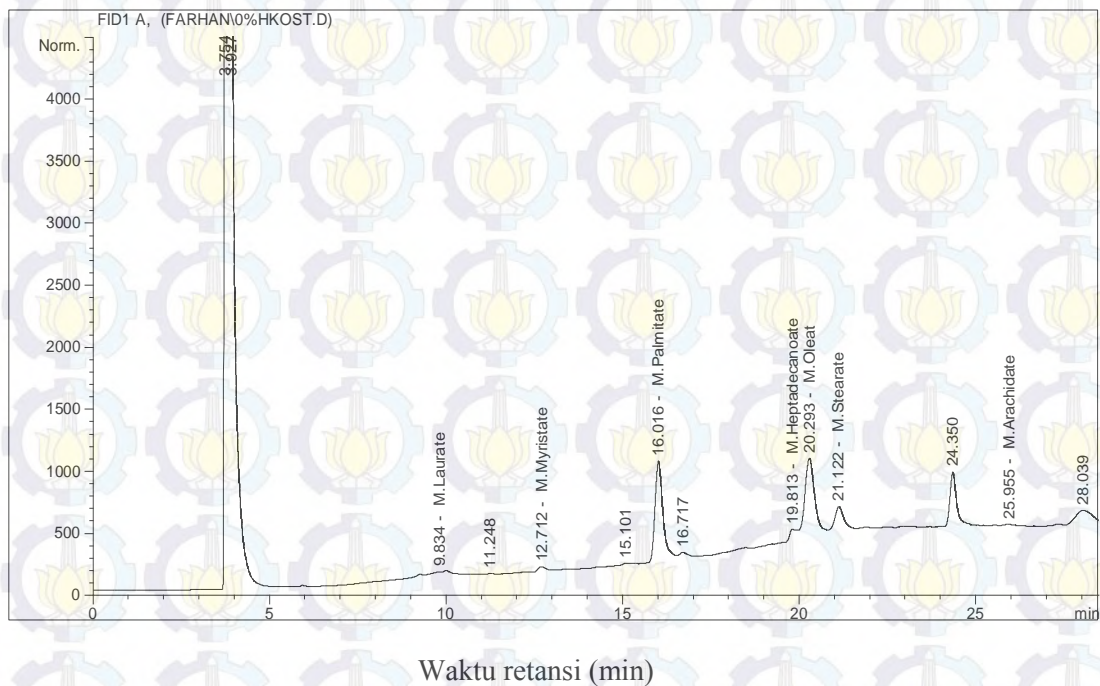
Kadar metil ester hasil reaksi esterifikasi ditentukan dari hasil analisis Gas Cromatografi (GC). Pada penelitian ini digunakan standart eksternal. Terdapat 10 jenis metil ester yang digunakan sebagai standart yaitu metil heksanoat, oktanoat, nonanoat, laurate, palmitat, heptadecanoat, oleat, linoleate, stearate dan arakidat. Hasil analisis GC ditampilkan pada Gambar 4.22 dan 4.23. Distribusi metil ester dari biodiesel hasil esterifikasi PFAD dengan katalis HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 ditabulasikan dalam Tabel 4.10. Yield biodiesel dihitung dari hasil analisis GC. Dari perhitungan diperoleh yield biodiesel dengan katalis HKUST-1 dan Ni-



HKUST-1 berturut-turut 10,32 dan 49,6%. Berdasarkan hasil perhitungan yield dapat diketahui bahwa penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  yang termodulasi secara signifikan dapat meningkatkan yield biodiesel yang terbentuk. Pada dasarnya reaksi esterifikasi antara asam karboksilat dengan metanol dipengaruhi oleh keasamaan katalis (Chongkhong dkk., 2007, Cirujano dkk., 2014).

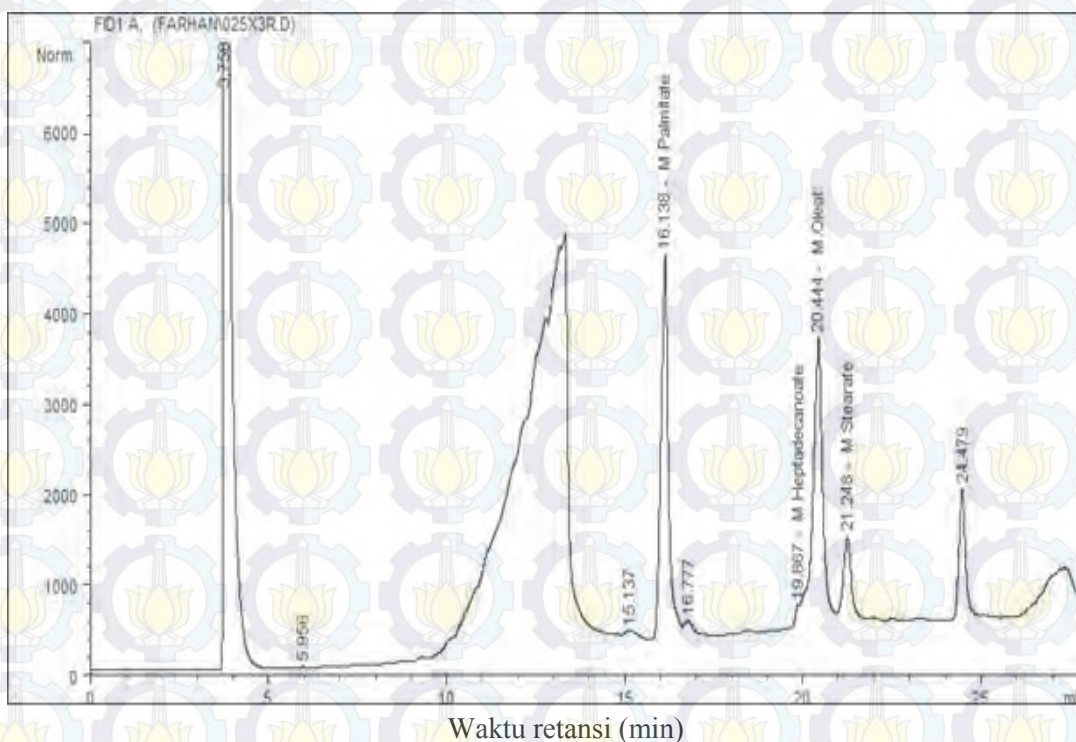


Gambar 4.21 Kurva konversi FFA hasil esterifikasi PFAD



Gambar 4.22 Kromatogram hasil esterifikasi PFAD dengan katalis HKUST-1





Gambar 4.23 Kromatogram hasil esterifikasi PFAD dengan katalis Ni(1)-HKUST-Mod

Tabel 4.10. Distribusi metil ester

Metil Ester	Distribusi metil ester (%)	
	HKUST-1	Ni(1)-HKUST-Mod
Nonanoat	-	-
Laurate	4,9	-
Palmitat	59,3	71
Heptadecanoat	5,3	2,9
Oleat	16,6	18,4
Miristat	3,4	-
Stearate	9,3	7,6
Arakidat	0.95	-

Berdasarkan hasil GC dan perhitungan FFA dapat disimpulkan bahwa penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan modulator dapat meningkatkan kinerja katalis dalam mengkonversi nilai FFA menjadi metil ester. Hal ini dikarenakan kinerja katalis untuk reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh sifat asam Lewis. Penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  pada katalis dapat meningkatkan sifat asam Lewis katalis sehingga kinerja katalis meningkat (Timofeeva dkk., 2014; Wan dkk., 2014). Sementara itu sampel Ni(1)-



HKUST-1 tidak menunjukkan adanya aktivitas katalitik dibandingkan dengan Ni(1)-HKUST-Mod hal ini karena penambahan modulator juga dapat menambah keasaman dari MOF (Wang dkk., 2012). Wee dkk. 2011 melaporkan penambahan asam dalam HKUST-1 dapat meningkatkan keasaman dari HKUST-1 sehingga aktivitasnya meningkat.



## BAB 5

### KESIMPULAN dan SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

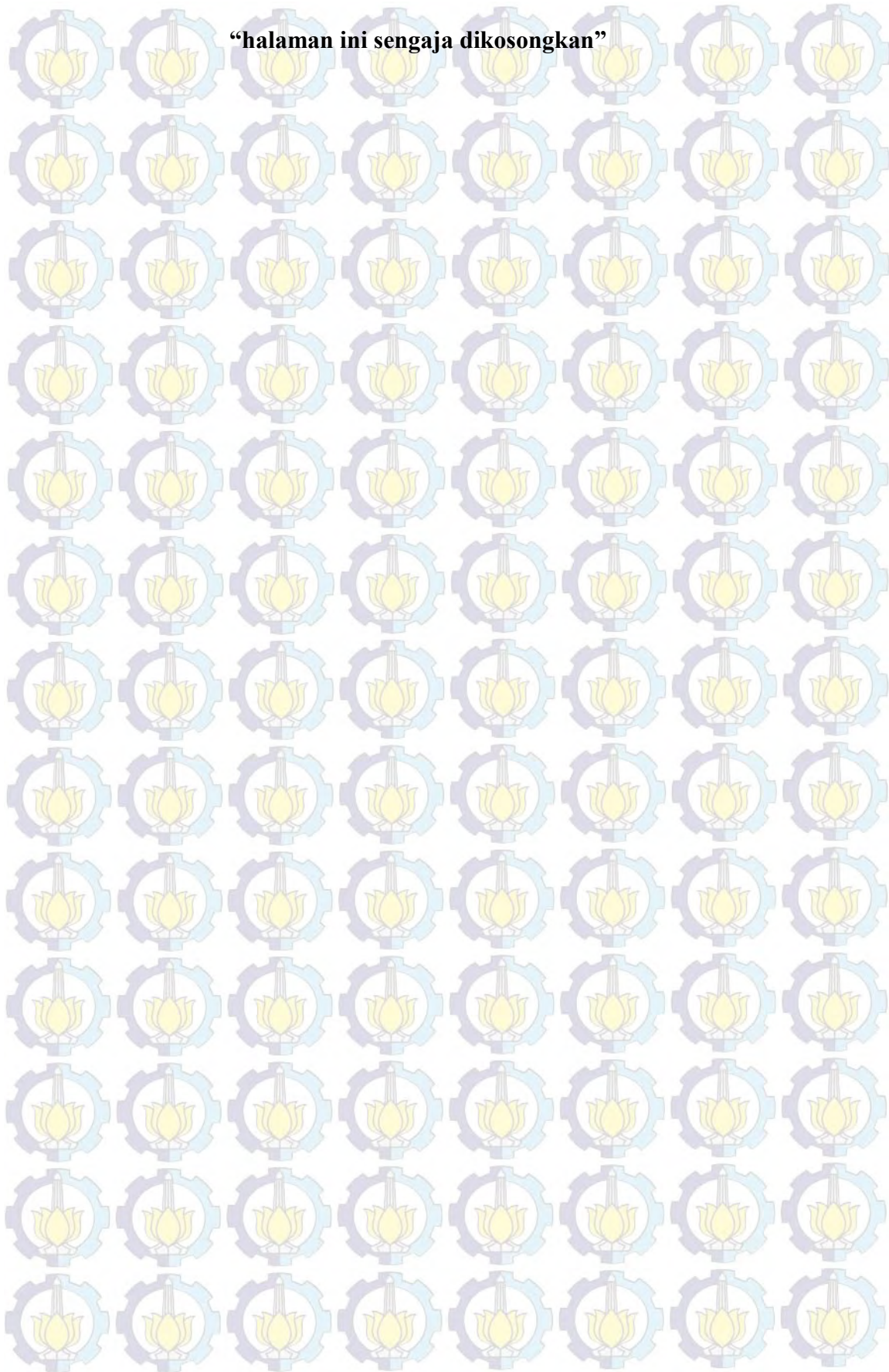
Doping ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam HKUST-1 dengan dan tanpa modulator asam asetat dengan telah berhasil disintesis dengan metode solvothermal pada suhu  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 12 jam. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa Ni-HKUST-1 memiliki struktur dan morfologi yang sama dengan HKUST-1. Adanya ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam struktur *framework* HKUST-1 dibuktikan dengan hasil SEM-EDX. Doping ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam HKUST-1 dapat meningkatkan kristalinitas dari HKUST-1. Penambahan modulator asam asetat mampu meningkatkan kristalinitas, memperbesar luas area spesifik dan memperkecil ukuran partikel HKUST-1. Hasil uji Aktivitas katalis dari HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 dengan dan tanpa modulator terhadap reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol menunjukkan bahwa HKUST-1 dan Ni-HKUST-1 aktif sebagai katalis asam untuk reaksi esterifikasi. Doping ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan penambahan modulator menunjukkan peningkatan konversi FFA dan *yield* biodiesel.

#### 5.2. Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai optimasi konsentrasi modulator pada sintesis HKUST-1 dan Ni-HKUST-1. Penelitian tentang kondisi optimum untuk reaksi esterifikasi perlu dikaji lebih lanjut.



**“halaman ini sengaja dikosongkan”**





## DAFTAR PUSTAKA

- Adamson, (1994), "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Alaerts, L., Seguin, E., Poelaman, H., Thibault-Starzyk, F., Jacobs, P., De Vos, D.E., (2006), "Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>] (BTC=Benzene-1,3,5-tricarboxylate)", *Chemistry a European Journal*, Vol. 28, hal 7353-7363
- Banerjee, T., (2010), "Impact of Nickel Doping on Hydrogen Storage in Porous Metal-Organic Frameworks", University of Burdwan, West Bengal, India.
- Biemmi, E., Christian, S., Stock, N., Bein, T., (2009), "High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1", *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 117, hal. 111–117.
- Biemmi, E., Darga, A., Stock, N., Bein, T., (2008), "Direct growth of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O thin films on modified QCM-gold electrodes – Water sorption isotherms", *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 114, hal. 380–386.
- Bordiga, S., Regli, L., Bonino, F., Groppo, E., Lamberti, C., Xiao, B., Wheatley, P.S., Morris, R.E., Zecchina, A., (2007), "Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 9, hal. 2676–2685.
- Chowdhury, P., Bikkina, C., Meister, D., Dreisbach, F., Gumma, S., (2009), "Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes", *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 117, hal. 406–413.
- Chang, Raymond, (2005), "Kimia Dasar: Konsep-Konsep Inti", Edisi Ketiga, Jilid 2, Erlangga, Jakarta.
- Chui, S.S., (1999), "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>", *Science*, Vol. 283, hal. 1148–1150.
- Cortese, R., Duca, D., (2011), "A DFT study of IRMOF-3 catalysed Knoevenagel condensation", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, hal. 15995-15999
- Chongkhong, S., Tongurai, C., Chetpattannondh, P., Bunyakan, C., (2007), "Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate". *Biomass and Bioenergy*, Vol 31. Hal 563-568.



- Cirujano, F.G., Corma, A., dan Xamena, L., (2014), "Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest", *Catalysis Today*, Vol 257. Hal 213-220.
- Czaja, A.U., Trukhan, N., Müller, U., (2009), "Industrial applications of metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 38, hal. 1284–1293.
- Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Garcia, H., (2010), "Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for Acetalization of Aldehydes with Methanol", *Adv. Synth. Catal.*, Vol 352, hal. 3022–3030.
- Effendy, (2013), "Prespektif Baru Kimia Koordinasi", Edisi kedua, Jilid 1, Indonesia Academic Publishing, Malang.
- Farrusseng, D., Aguado, S., Pinel, C., (2009), "Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, Vol. 48, hal. 7502–7513.
- Flügel, E.A., Ranft, A., Haase, F., Lotsch, B.V., (2012), "Synthetic routes toward MOF nanomorphologies", *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, hal. 10119–10133.
- Krishna, R., Titus, E., Salimian, M., Okhay, O., Rajendran, S., Rajkumar, A., Sousa M. G., Ferreira, A. L. C., Gil, J.C., Gracio, J., (2012), "Hydrogen Storage for Energy Application", *Intech Open Science*, Vol. 243. hal 243-256.
- Li, H., Shi, W., Zhao, K., Li, H., Bing, Y., Cheng, P., (2012), "Enhanced hydrostability in Ni-doped MOF-5", *Inorg. Chem.*, Vol. 51, hal. 9200–9207.
- Lin, K.-S., Adhikari, A.K., Ku, C.-N., Chiang, C.-L., Kuo, H., (2012), "Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 37, hal. 13865–13871.
- Na Li-yan., Rui-nian, H.U.A., Gui-ling, N., Xiao-xia, O.U., Li-yan, N.A., Rui-nian, H.U.A., Gui-ling, N., Xiao-xia, O.U., (2012), "Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature, Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature", *Chem. Res. Chin. Univ.*, Vol. 28, hal. 555–558.
- Li, Y., Yang, R.T., (2006), "Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks by Bridged Hydrogen Spillover", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, hal. 8136–8137.
- Loera-Serna, S., Oliver-Tolentino, M.A., de Lourdes López-Núñez, M., Santana-Cruz, A., Guzmán-Vargas, A., Cabrera-Sierra, R., Beltrán, H.I., Flores, J., (2012), "Electrochemical behavior of [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis", *J. Alloys Compd.*, Vol. 540, hal. 113–120.



- Nimwattanakul, W., Luengnaruemitchai, A., Jitkarnka, S., (2006), "Potential of Ni supported on clinoptilolite catalysts for carbon dioxide reforming of methane", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, hal. 93–100.
- Phan, N.T.S., Le, K.K.A., Phan, T.D., (2010), "MOF-5 as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel–Crafts alkylation reactions", *Appl. Catal. Gen.*, Vol. 382, hal. 246–253.
- Ren, J., Langmi, H.W., North, B.C., Mathe, M., Bessarabov, D., (2014), "Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 39, hal. 890–895.
- Ren, Y., Chia, G.H., Gao, Z., (2013), "Metal–organic frameworks in fuel cell technologies", *Nano Today*, Vol. 8, hal. 577–597.
- Shöâè, M., Agger, J.R., Anderson, M.W., Attfield, M.P., (2008), "Crystal form, defects and growth of the metal organic framework HKUST-1 revealed by atomic force microscopy", *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 10, hal. 646–648.
- Sotnik, S.A., Gavrilenko, K.S., Lytvynenko, A.S., Kolotilov, S.V., (2015), "Catalytic activity of copper (II) benzenetricarboxylate (HKUST-1) in reactions of aromatic aldehydes condensation with nitromethane: Kinetic and diffusion study", *Inorganica Chim. Acta.*, Vol. 426, hal. 119–125.
- Sumida, K., Arnold, J., (2011), "Preparation, Characterization, and Postsynthetic Modification of Metal–Organic Frameworks: Synthetic Experiments for an Undergraduate Laboratory Course in Inorganic Chemistry", *J. Chem. Educ.*, Vol. 88, hal. 92–94.
- Tsuruoka, T., Furukawa, S., Takashima, Y., Yoshida, K., Isoda, S., Kitagawa, S., (2009), "Nanoporous nanorods fabricated by coordination modulation and oriented attachment growth", *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, Vol. 48, hal. 4739–4743.
- Umemura A., Diring S., Furukawa S., Uehara H., Tsuruoka T. and Kitagawa S. (2011), "Morphology design of porous coordination polymer crystals by coordination modulation", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, hal. 15506–15513.
- Van Assche, T.R.C., Desmet, G., Ameloot, R., De Vos, D.E., Terryn, H., Denayer, J.F.M., (2012), "Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh", *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 158, hal. 209–213.
- Wan, Y., Zhao, W., Tang, Yu, Li, L., Wang, H., Cui, Y., Gu, J., Li, Y., Shi, J., (2014), "Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH<sub>3</sub> a Review", *Applied catalysis B: Environmental*, Vol. 148-149, hal. 114-122

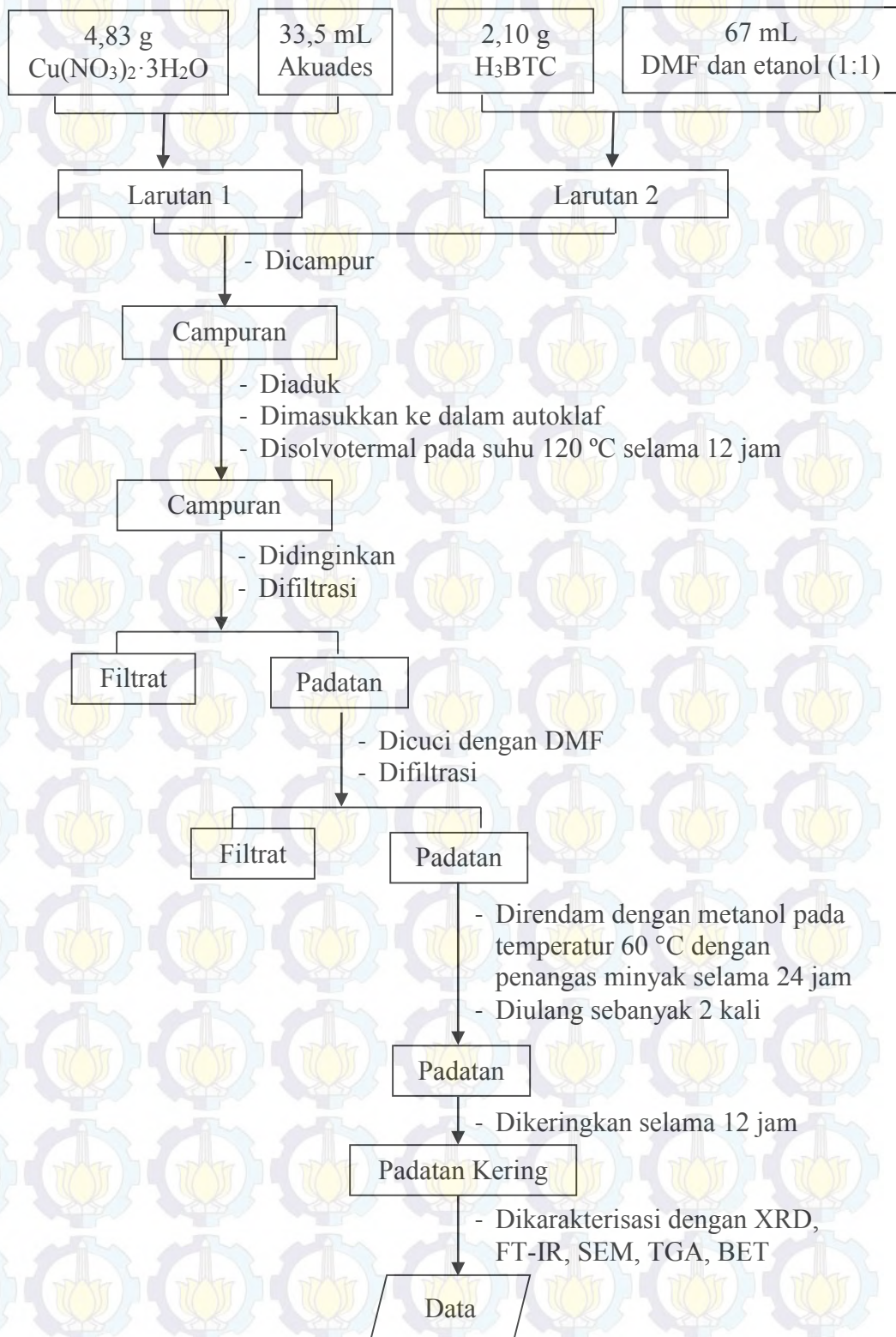


- Wang, F., Guo, H., Chai, Y., Li, Y., Liu, C., (2013), “The controlled regulation of morphology and size of HKUST-1 by “coordination modulation method””, *Microporous Mesoporous Materials.*, Vol. 173, hal. 181–188.
- Wee, L.H., Janssens, N., Bajpe, S.R., Kirschhock, C.E.A., Martens, J.A., (2011), “Heteropolyacid encapsulated in Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> nanocrystals: An effective esterification catalyst”, *Catal. Today*, Vol. 171, hal. 275–280.
- West, Anthony R. (2013), “Solid State Chemistry and its Applications”, 2nd Edition, Student Edition, Wiley, New Jersey.
- Williams, R.O. dan Wang, Yi-Bo, (2012), Remington: Essentials of Pharmaceutics, Felton (edt), Pharmaceutical edition, Press, London.
- Xiao, B., Yuan, Q., (2009), “Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage”, *Particuology*, Vol. 7, hal. 129–140.
- Yan, X., Komarneni, S., Zhanga, Z., Yan, Z. (2014). “Extremely Enhanced CO<sub>2</sub> Uptake by HKUST-1 Metal–Organic Framework via a Simple Chemical Treatment.” *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 183, hal. 69–73.
- Zhao, D., Yuan, D., Zhou, H.-C., (2008), “The current status of hydrogen storage in metal–organic frameworks”, *Energy Environ. Sci.*, Vol. 1, hal. 222–235.
- Zhou, Y., Song, J., Liang, S., Hu, S., Liu, H., Jiang, T., Han, B., (2009), “Metal-organic frameworks as an acid catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate via transesterification”, *J. Mol. Catal. Chem.*, Vol. 308, hal. 68–72.



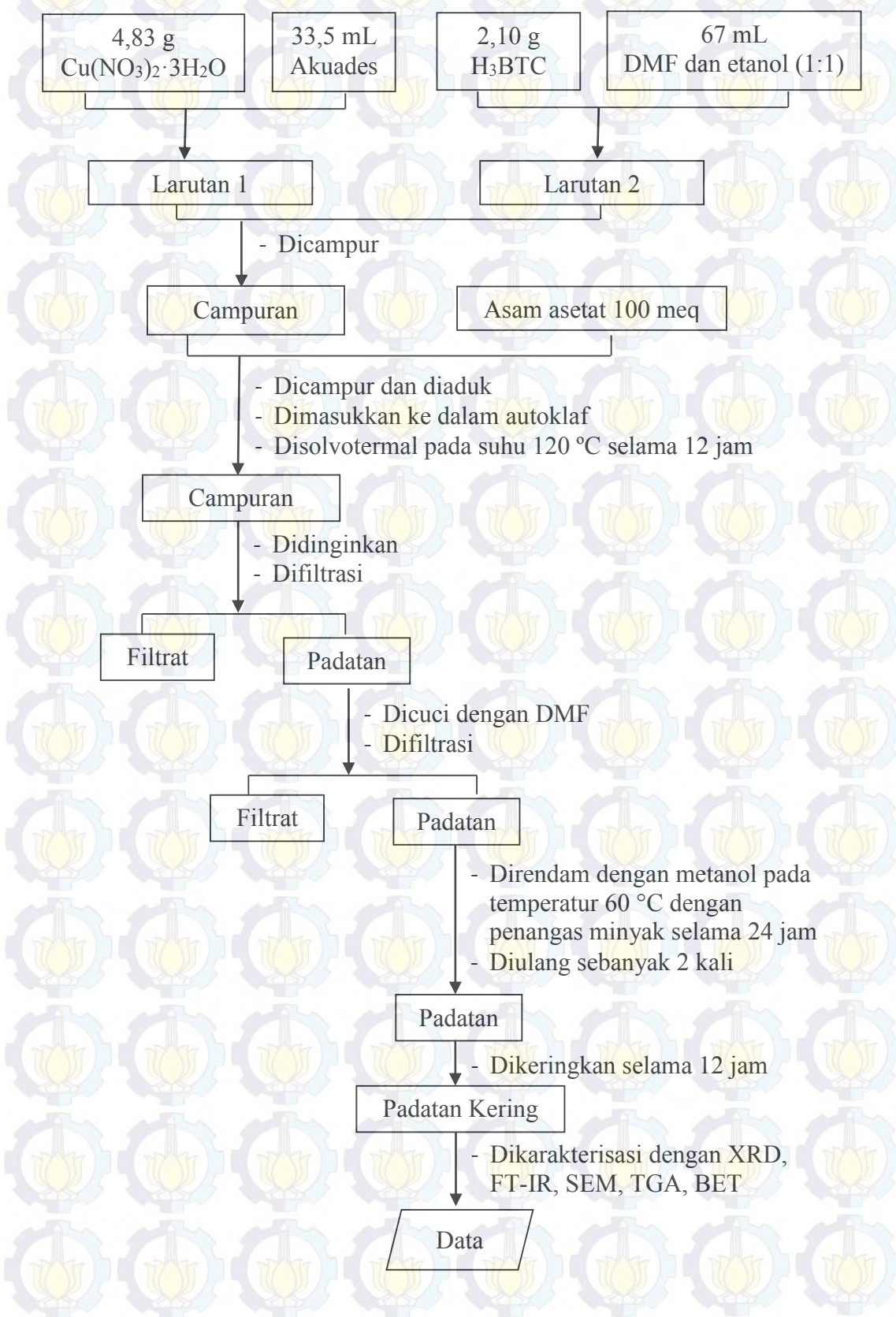
## LAMPIRAN

### 1. Sintesis HKUST-1



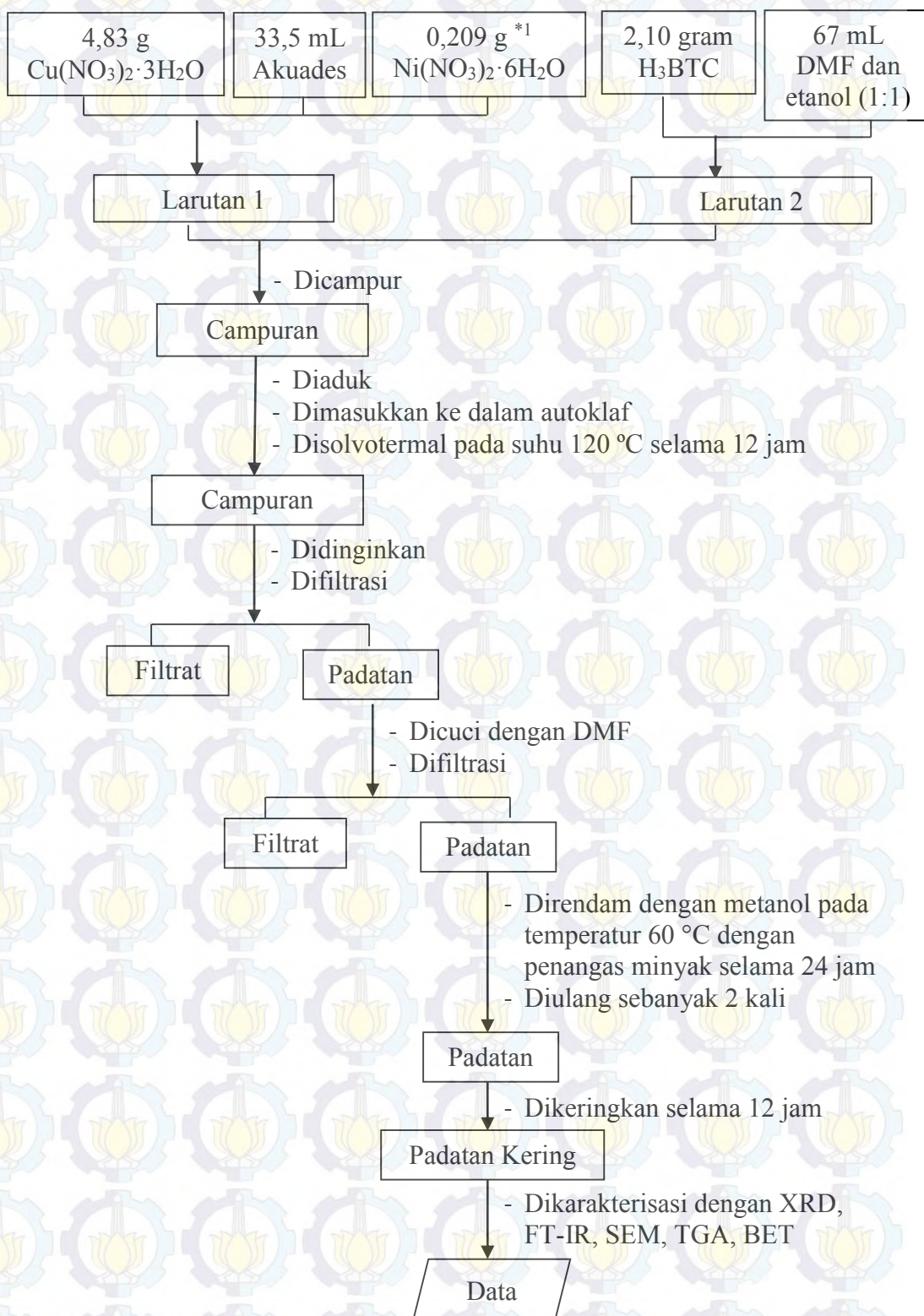


## 2. Sintesis HKUST-1 dengan Modulator Asam Asetat





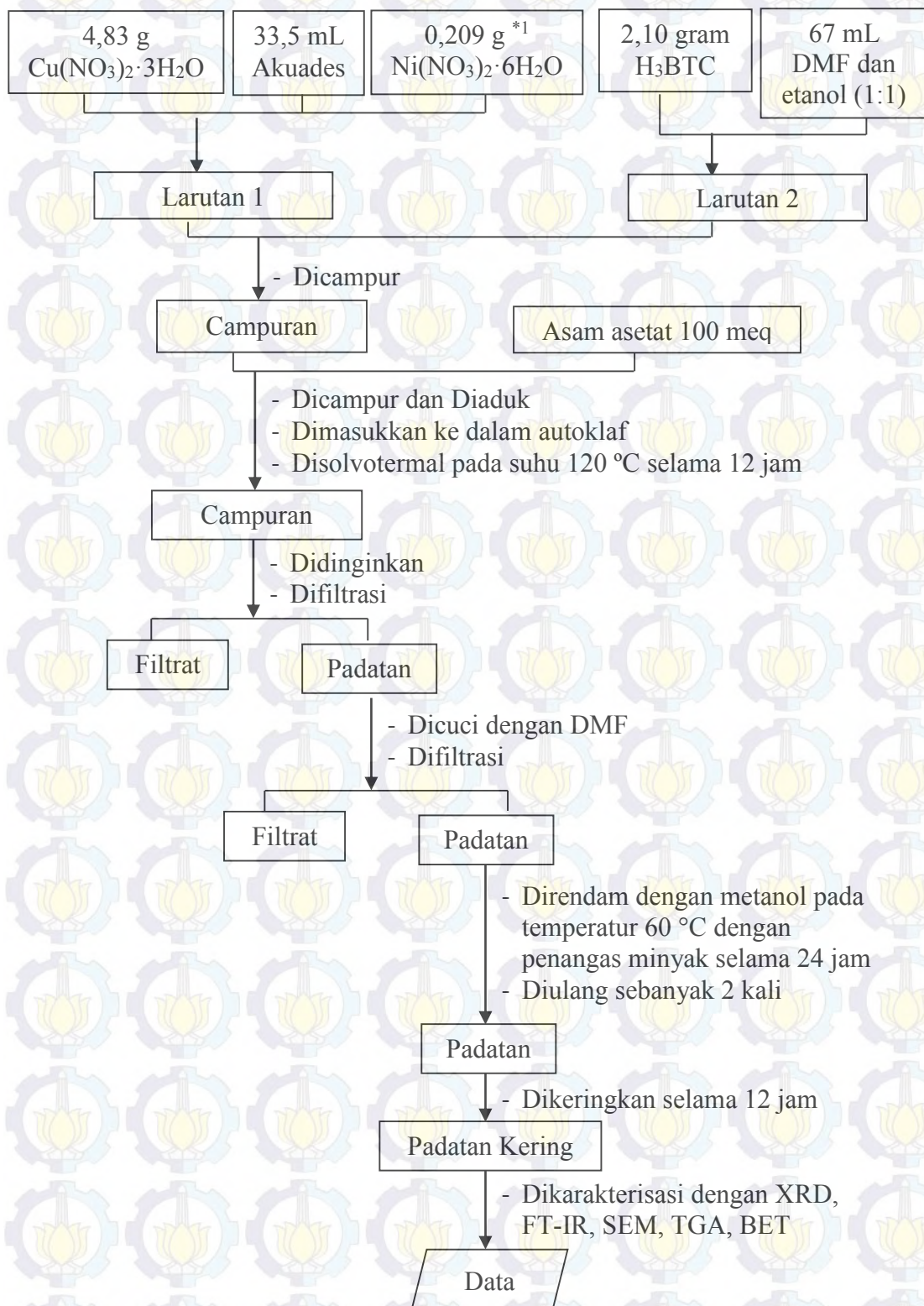
### 3. Sintesis Ni-HKUST-1



\*<sup>1</sup> dilakukan variasi rasio mol Ni/Cu  
1/19, 2/18, 4/16 dan 6/14.



#### 4. Sintesis Ni-HKUST-1 dengan Modulator Asam Asetat



\*1 dilakukan variasi rasio mol Ni/Cu  
1/19, 2/18, 4/16 dan 6/14.



## 5. Perhitungan massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pada senyawa HKUST-1 dan Ni-HKUST-1

- Bahan-bahan yang digunakan dalam sintesis HKUST-1 dan Ni-HKUST-1

1.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$M_r = 241,6 \text{ g/mol}$

2.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$M_r = 290,79 \text{ g/mol}$

- Perbandingan jumlah mol Cu dan jumlah mol BTC = 2:1

- Mol rasio  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  terhadap  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dalam senyawa Ni-HKUST-1 = 1/19, 2/18, 4/16 dan 6/14

Jumlah mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 20 \text{ mmol } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$n \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{m \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{M_r \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$$

$$20 \text{ mmol} = \frac{m \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}}$$

$$0,02 \text{ mol} = \frac{m \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}}$$

$$m \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 4,832 \text{ gram}$$

- Perbandingan jumlah mol Cu dan mol BTC = 2: 1

0,02 mol Cu = 0,01 mol BTC

Perhitungan massa  $\text{H}_3\text{BTC}$  yang dibutuhkan

$$n \text{ BTC} = \frac{m \text{ BTC}}{M_r \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$$

$$10 \text{ mmol} = \frac{m \text{ BTC}}{210,14 \text{ gram/mol}}$$

$$0,01 \text{ mol} = \frac{m \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{210,14 \text{ gram/mol}}$$

$$m \text{ BTC} = 2,1014 \text{ gram}$$



- $$\begin{aligned} n \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{M_r \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} & n \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{M_r \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \\ 19 \text{ mmol} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} & 1 \text{ mmol} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\ 0,019 \text{ mol} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} & 0,001 \text{ mol} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\ m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= 4,5904 \text{ gram} & m \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 0,209 \text{ gram} \end{aligned}$$

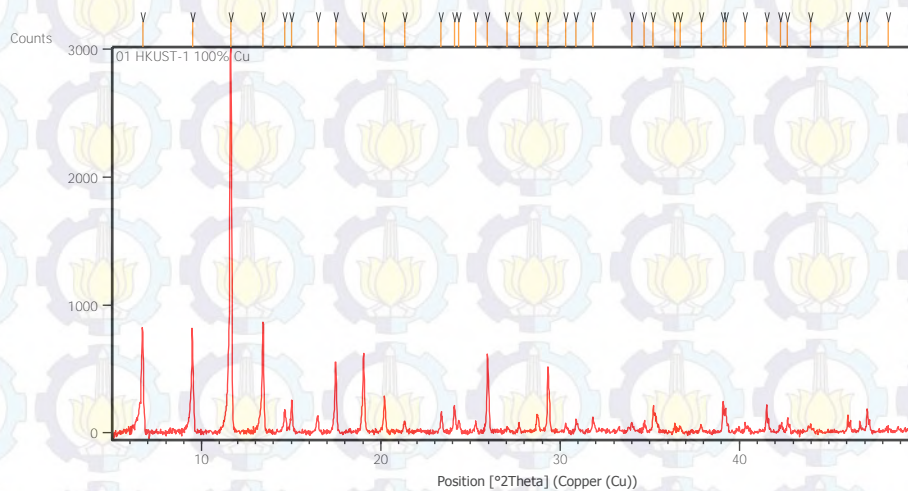
- $$\begin{aligned}
 n \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{M_r \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} & n \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{M_r \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \\
 18 \text{ mmol} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} & 2 \text{ mmol} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\
 0,018 \text{ mol} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} & 0,002 \text{ mol} &= \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\
 m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= 4,348 \text{ gram} & m \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 0,581 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

- $$\begin{array}{l} n \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{M_r \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \\ 16 \text{ mmol} = \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\ 0,016 \text{ mol} = \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\ m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 3,8656 \text{ gram} \end{array} \quad \begin{array}{l} n \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{M_r \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \\ 4 \text{ mmol} = \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\ 0,004 \text{ mol} = \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\ m \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,8391 \text{ gram} \end{array}$$

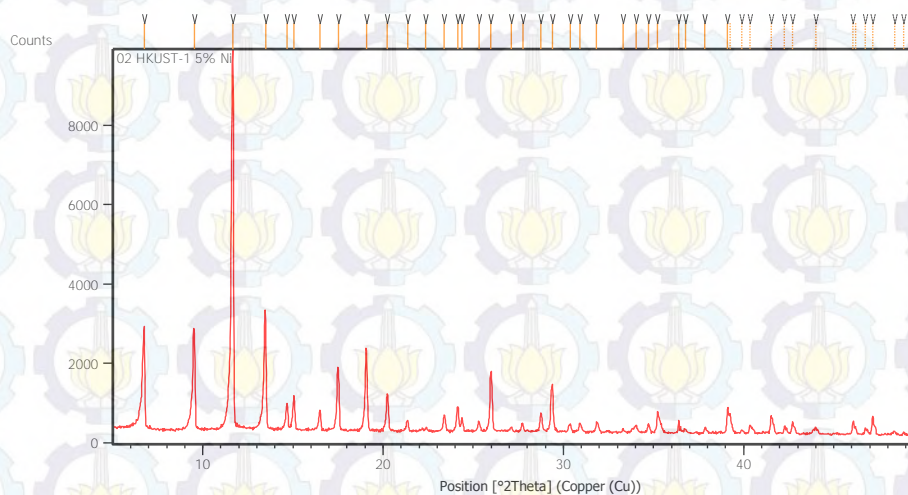
- $$\begin{array}{lcl} n \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} & = & \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{M_r \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \\ 14 \text{ mmol} & = & \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\ 0,014 \text{ mol} & = & \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\ m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} & = & 3,3825 \text{ gram} \end{array} \quad \begin{array}{lcl} n \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & = & \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{M_r \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \\ 6 \text{ mmol} & = & \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\ 0,006 \text{ mol} & = & \frac{m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{241,6 \text{ gram/mol}} \\ m \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & = & 1,7447 \text{ gram} \end{array}$$



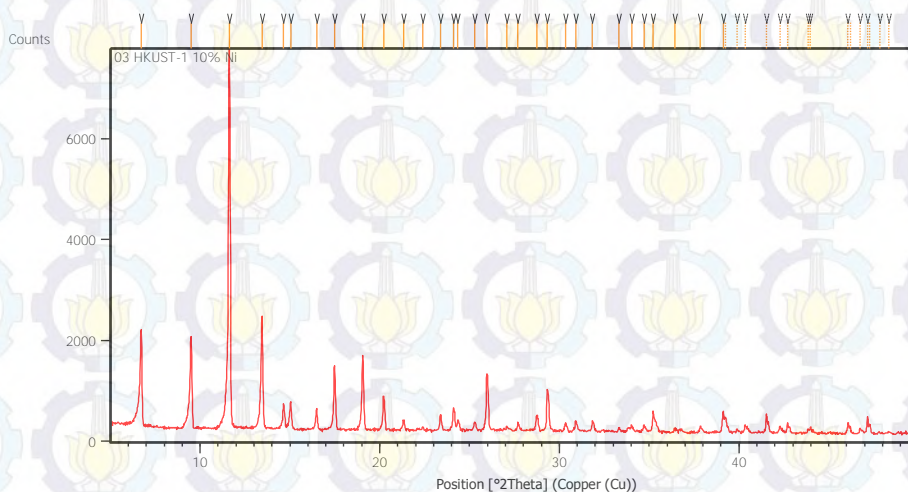
## 6. Dikfraktogram dari sampel HKUST-1



## 7. Dikfraktogram dari sampel Ni(1)-HKUST-1

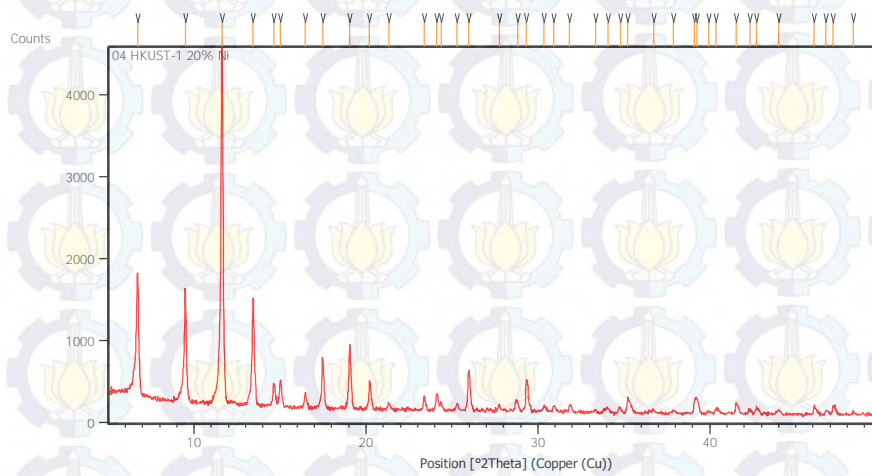


## 8. Dikfraktogram dari sampel Ni(2)-HKUST-1

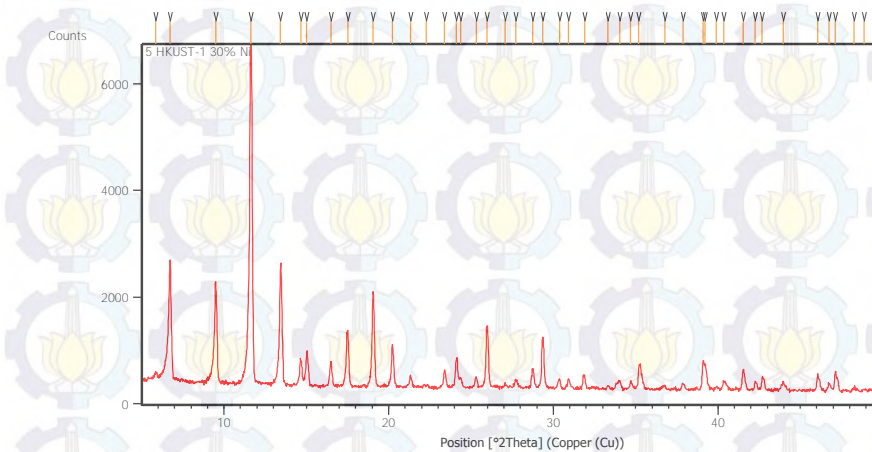




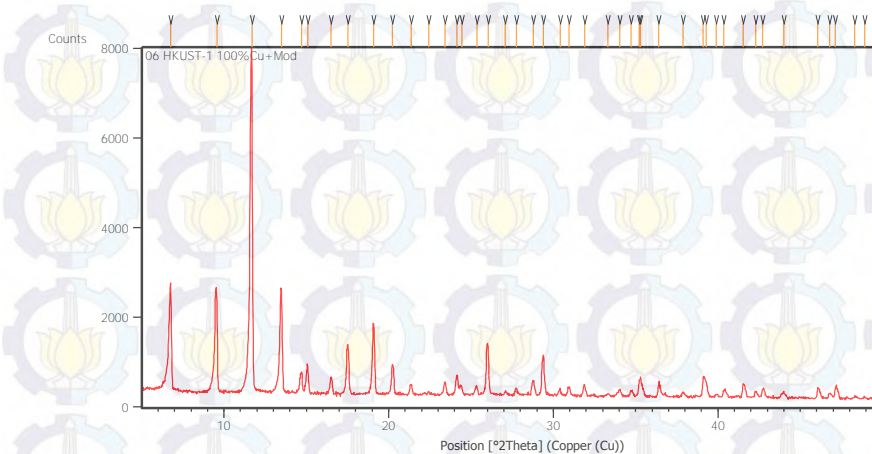
### 9. Dikfraktogram dari sampel Ni(4)-HKUST-1



### 10. Dikfraktogram dari sampel Ni(6)-HKUST-1

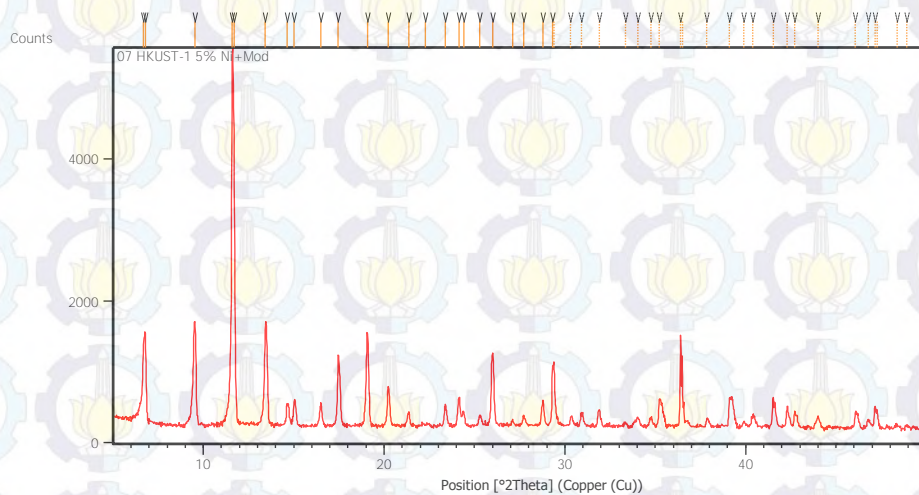


### 11. Dikfraktogram dari sampel HKUST-Mod

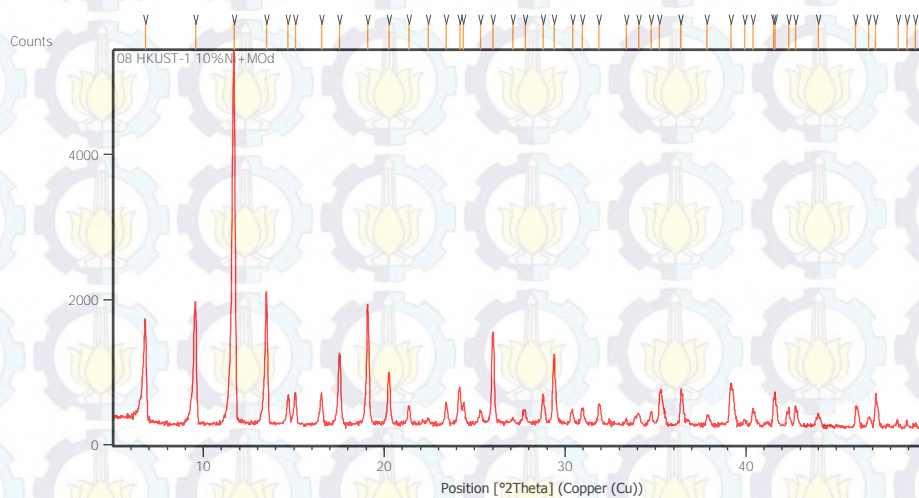




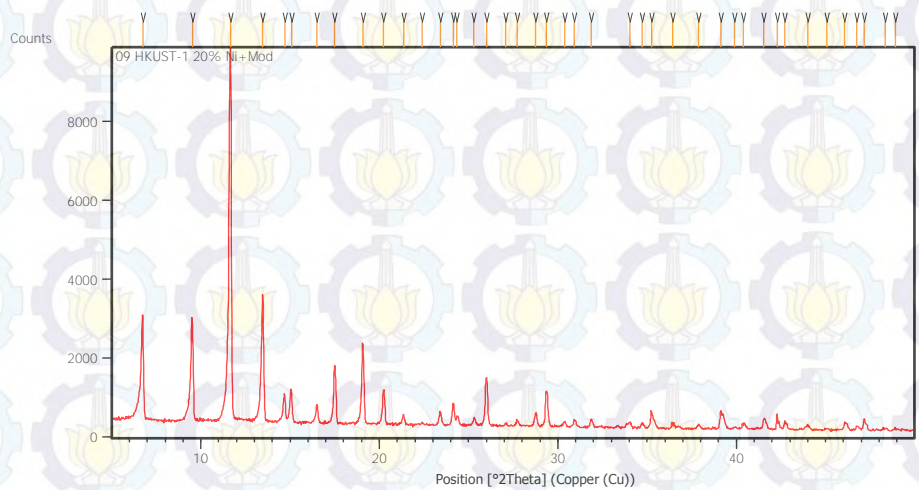
**12. Dikfraktogram dari sampel Ni(1)-HKUST-Mod**



**13. Dikfraktogram dari sampel Ni(2)-HKUST-Mod**

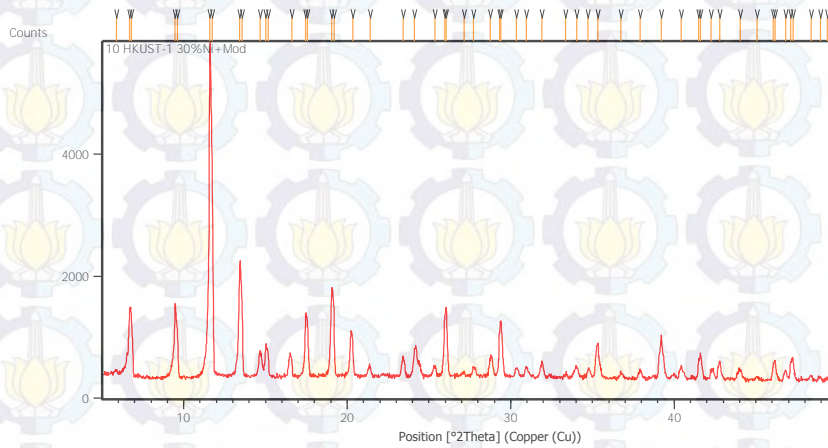


**14. Dikfraktogram dari sampel Ni(4)-HKUST-Mod**





### 15. Difraktogram dari sampel Ni(6)-HKUST-Mod



### 16. Perhitungan kristalinitas relatif dan ukuran partikel

#### 1. Kristalinitas relatif

Perhitungan kristalinitas padatan dihitung berdasarkan total intensitas dari 4 puncak spesifik ( $2\theta = 6,7; 9,5; 11,6$  dan  $13,4^\circ$ ). Total intensitas terbesar selanjutnya digunakan sebagai standart dan dimisalkan 100%. Perhitungan luas area dibawah kurva, dilakukan dengan program Origin 7 seperti gambar dibawah ini, dimana nilai A merupakan luas area dibawah kurva.

$$\text{kristalinitas relatif} = \frac{\text{total intensitas puncak spesifik}}{\text{total intensitas puncak spesifik terbesar}} \times 100\%$$

$$\text{kristalinitas HKUST} - 1 = \frac{\text{total intensitas puncak spesifik}}{\text{total intensitas puncak spesifik terbesar}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned} \text{stalinatas relatif HKUST} - 1 &= \frac{706,12}{2932,87} \times 100\% \\ &= 24,08 \% \end{aligned}$$

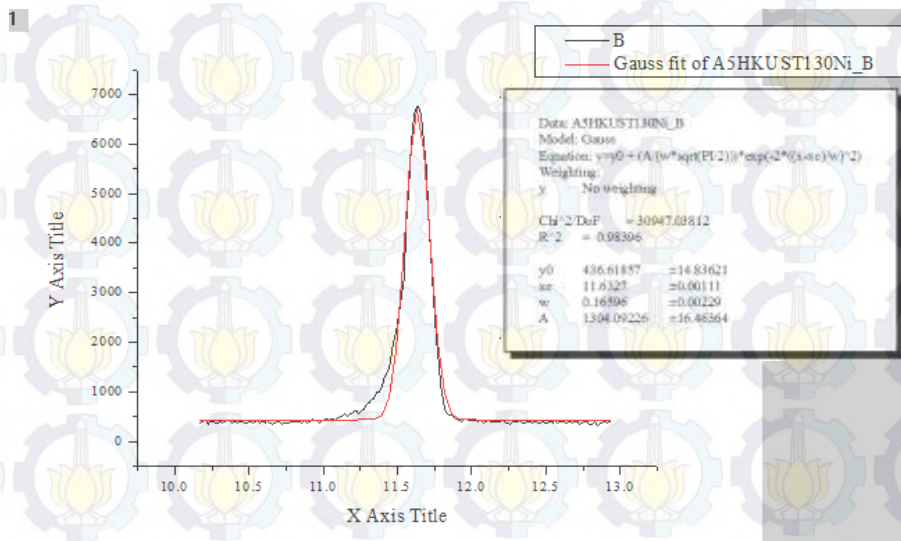


Tabulasi perhitungan derajat kristalinitas

Sampel	Sudut 2 $\theta$ (°)				total intensitas	derajat kristalinitas (%)
	6,7	9,5	11,6	13,4		
HKUST-1	102,5	103,85	394,54	105,23	706,12	24,08
Ni(1)-HKUST-1	411,85	401,2	1422,61	451,65	2687,31	91,63
Ni(2)-HKUST-1	258,43	243,8	929,92	292,86	1725,01	58,82
Ni(4)-HKUST-1	255,28	208,4	677,69	213,16	1354,53	46,18
Ni(6)-HKUST-1	431,15	358,36	1304,09	418,39	2511,99	85,65
HKUST-Mod	433,16	422	1351,12	408,13	2614,41	89,14
Ni(1)-HKUST-Mod	263,8	281,17	1000,66	274,7	1820,33	62,07
Ni(2)-HKUST-Mod	282,99	332,53	1045,47	321,06	1982,05	67,58
Ni(4)-HKUST-Mod	431,25	424,78	1561,77	515,07	2932,87	100,00
Ni(6)-HKUST-Mod	279,07	284,21	1246,92	433,66	2243,86	76,51

## 2. Ukuran partikel

Ukuran partikel dihitung secara teori menggunakan persamaan Scherrer. Dimana D adalah ukuran partikel (Å). B adalah konstanta Scherrer sebesar 0,94.  $\lambda$  adalah panjang gelombang XRD sebesar 1,540598.  $\beta_{1/2}$  adalah 105 setengah lebar puncak dan  $\theta$  merupakan sudut difraksi,  $\beta_{1/2}$  (FWHM) diperoleh dari perhitungan dengan program Origin 7 seperti pada gambar dibawah ini, dimana nilai  $\beta_{1/2}$  adalah  $w \times 3,14/180$





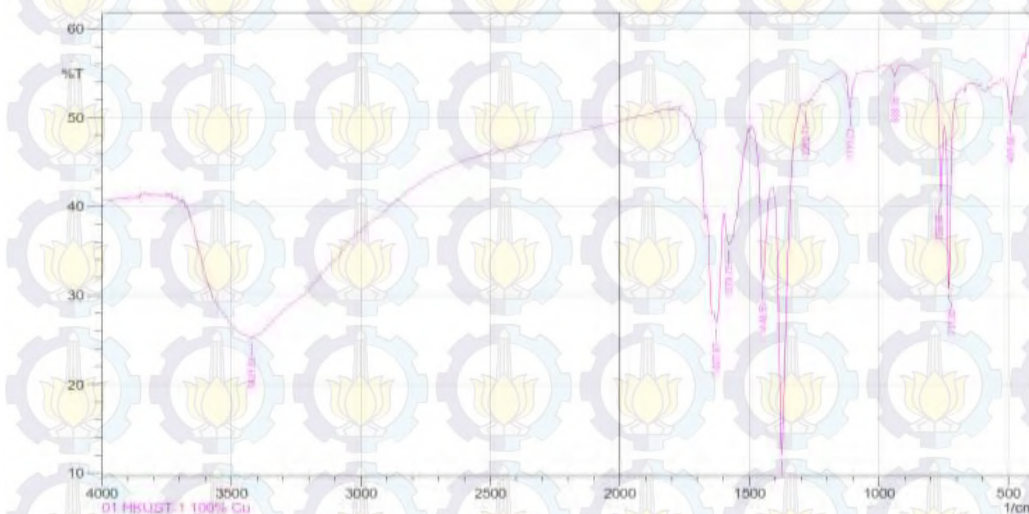
Chi<sup>2</sup>/DoF 30947.03812  
R<sup>2</sup> 0.98396

Area	Center	Width	Offset	Height
1304.1	11.633	0.16596	436.62	6269.5

Tabulasi perhitungan ukuran partikel

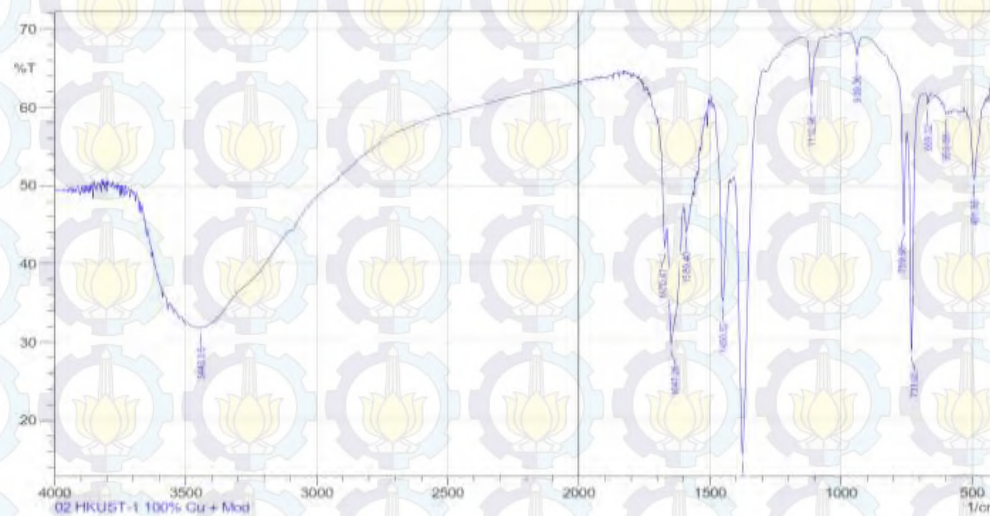
Sampel	2 $\theta$	$\theta$	Cos $\theta$	FWHM	W gausin	DP (Å)	DP (nm)
HKUST-1	11,62	5,81	0,890121	0,001744	0,1	892,6001	89,26001
Ni(1)-HKUST-1	11,64	5,82	0,894634	0,002093	0,12	740,0814	74,00814
Ni(2)-HKUST-1	11,62	5,81	0,890121	0,001744	0,1	892,6001	89,26001
Ni(4)-HKUST-1	11,62	5,81	0,890121	0,002268	0,13	686,6155	68,66155
Ni(6)-HKUST-1	11,63	5,81	0,892389	0,002791	0,16	556,4576	55,64576
HKUST-Mod	11,65	5,82	0,896857	0,002442	0,14	632,7833	63,27833
Ni(1)-HKUST-Mod	11,64	5,82	0,894634	0,002617	0,15	592,0652	59,20652
Ni(2)-HKUST-Mod	11,67	5,83	0,901235	0,002791	0,16	550,9955	55,09955
Ni(4)-HKUST-Mod	11,64	5,82	0,894634	0,002268	0,13	683,1521	68,31521
Ni(6)-HKUST-Mod	11,64	5,82	0,894634	0,003314	0,19	467,4199	46,74199

## 17. Spektra dari sampel HKUST-1

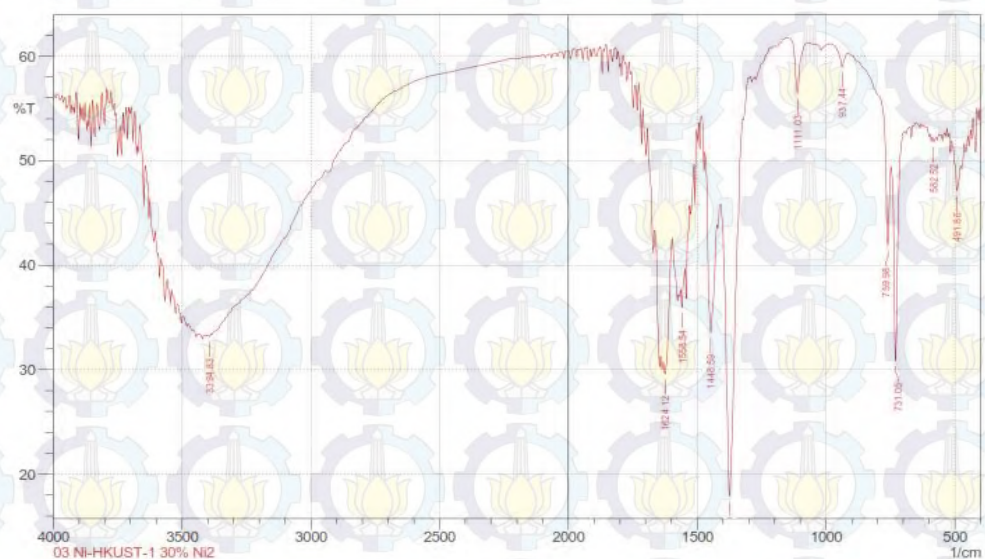




18. Spektra dari sampel HKUST-Mod

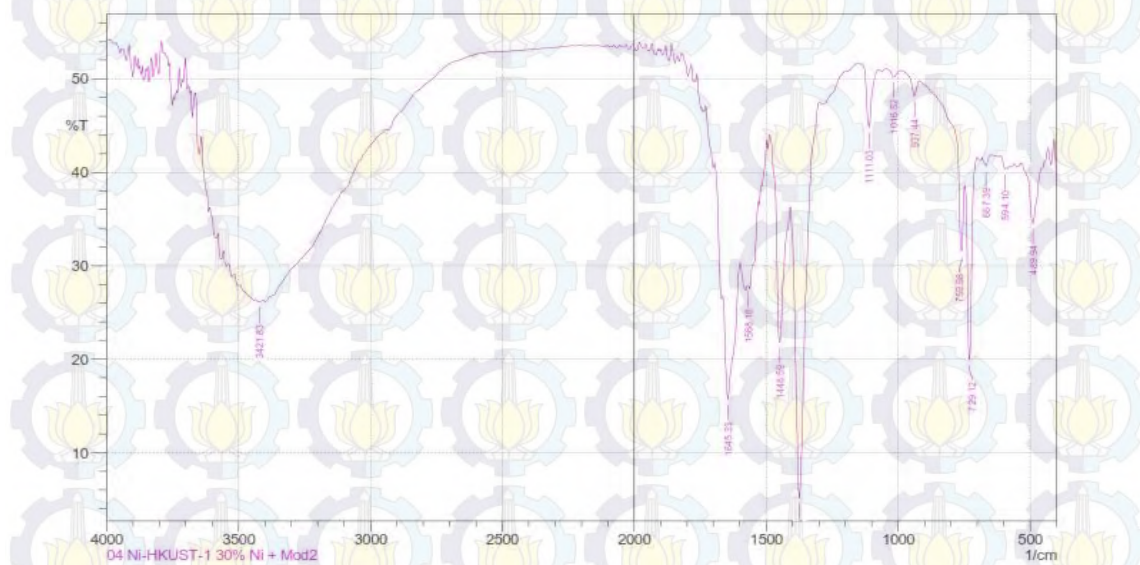


19. Spektra dari sampel Ni(6)-HKUST-1

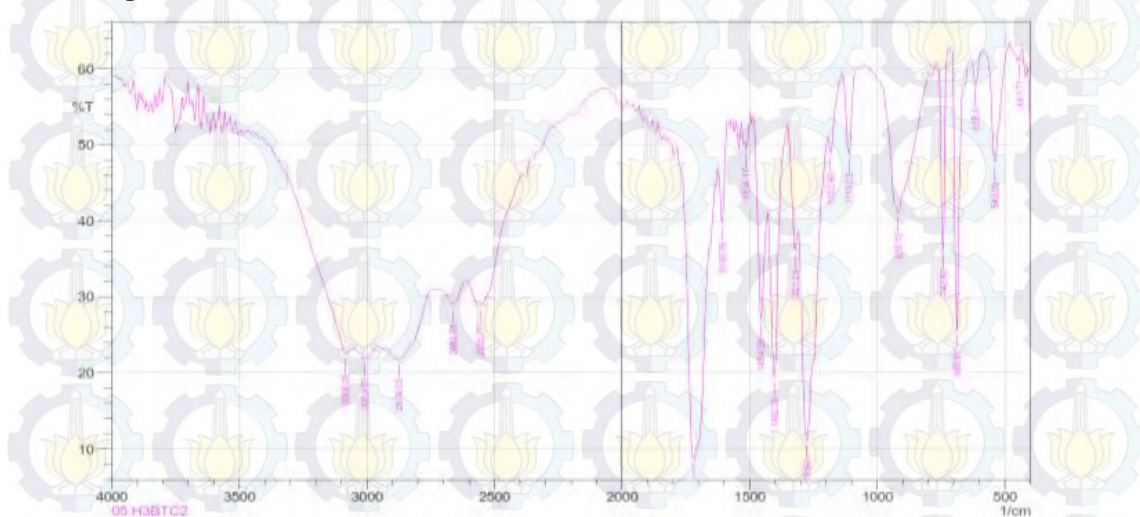




## 20. Spektra dari sampel Ni(6)-HKUST-Mod



## 21. Spektra dari H<sub>3</sub>BTC

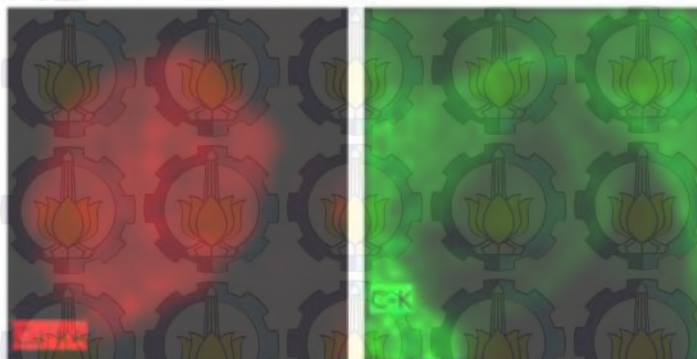
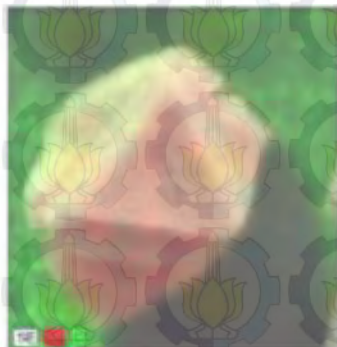
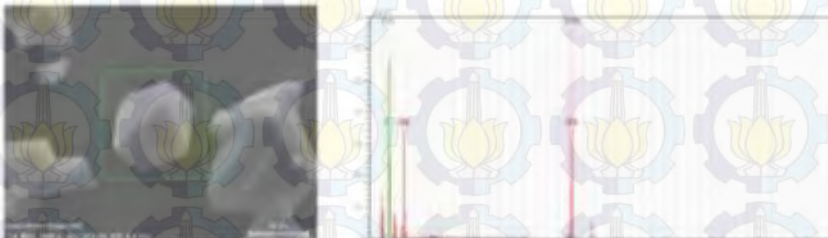




22. Hasil Analisis SEM dari sampel HKUST-1

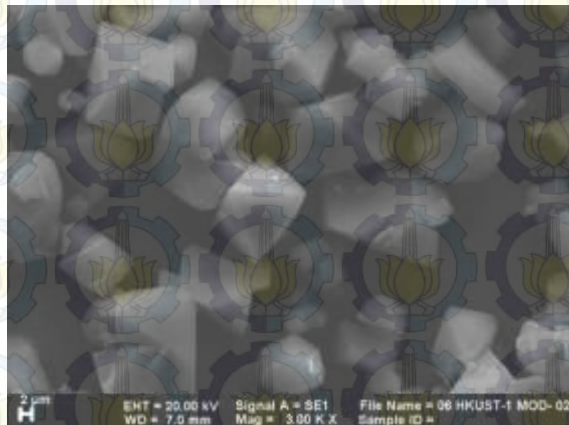


23. Hasil Analisis EDX dari sampel HKUST-1

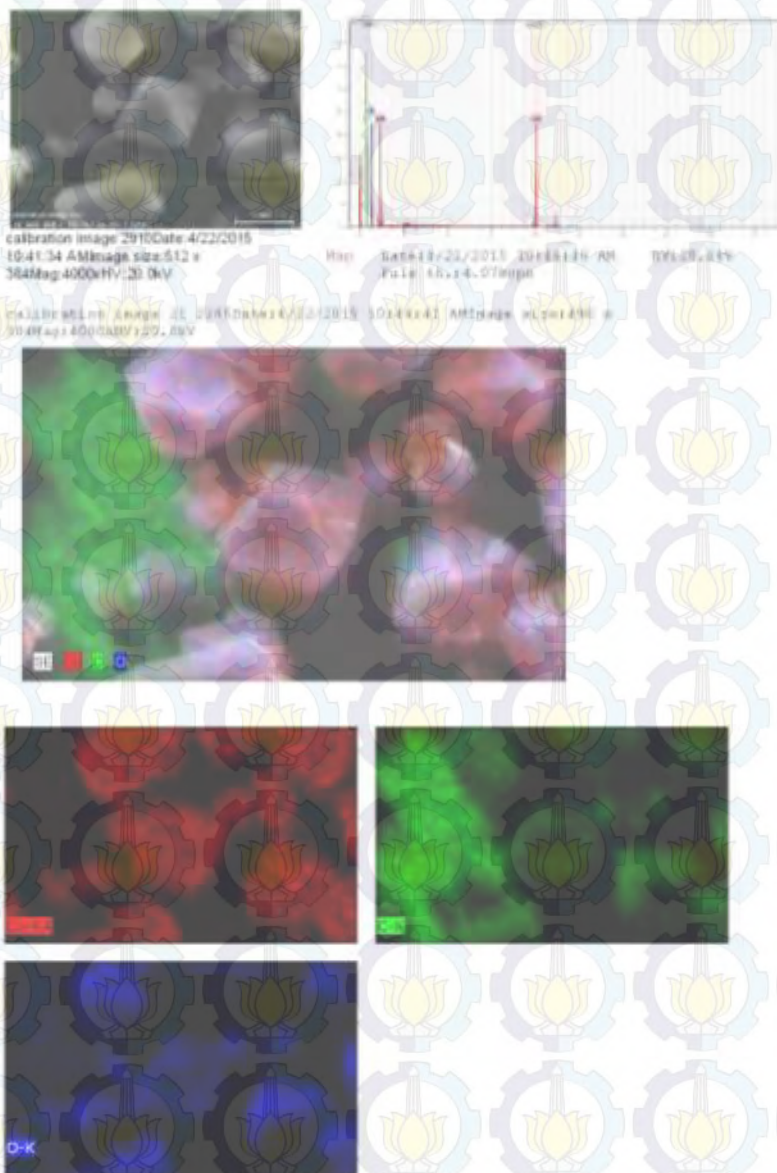




24. Hasil Analisis SEM dari sampel HKUST-Mod

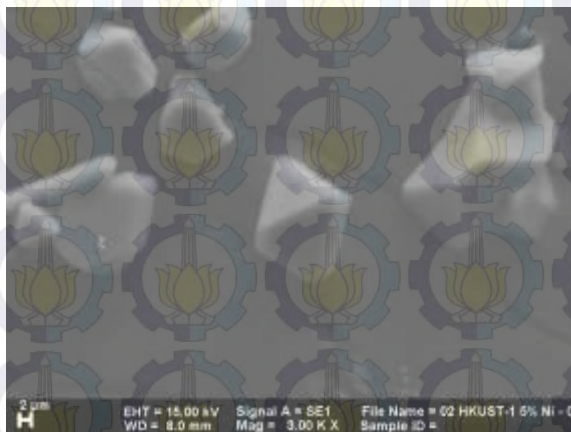


25. Hasil Analisis EDX dari sampel HKUST-Mod

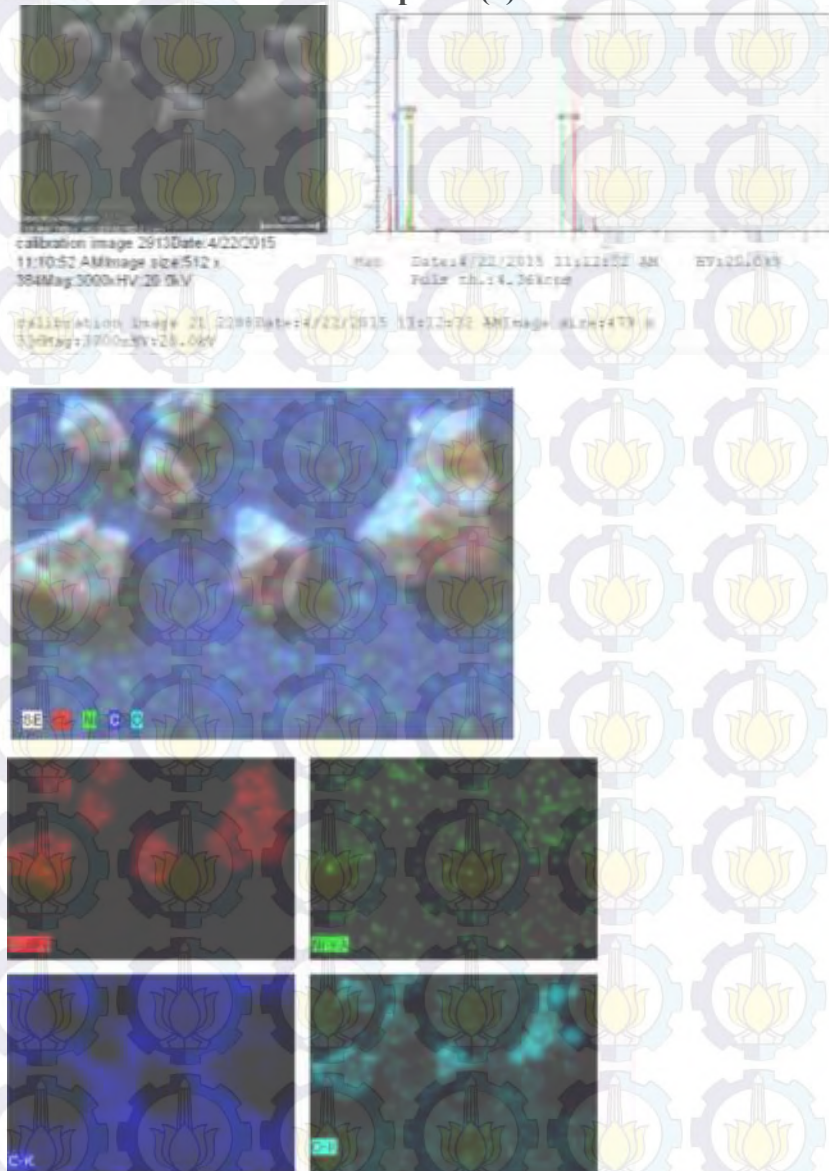




26. Hasil Analisis SEM dari sampel Ni(1)-HKUST-1

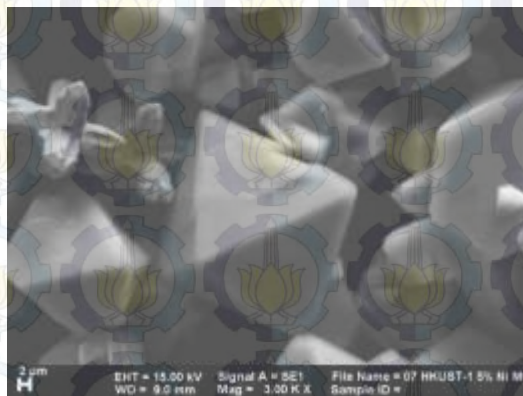


27. Hasil Analisis EDX dari sampel Ni(1)-HKUST-1

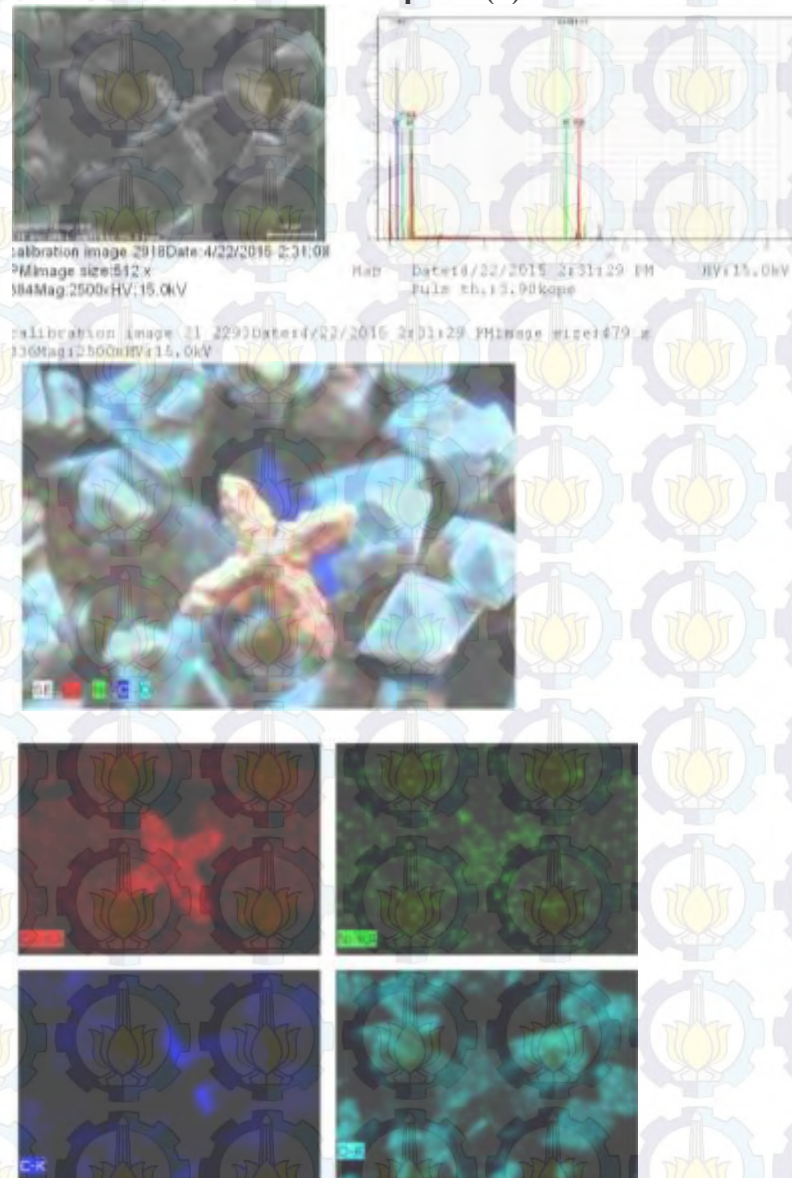




28. Hasil Analisis SEM dari sampel Ni(1)-HKUST-Mod

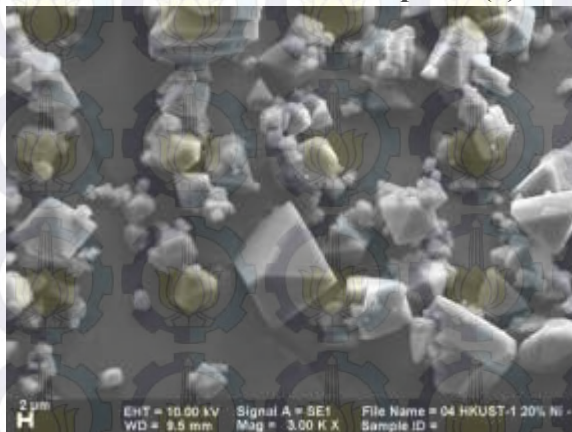


29. Hasil Analisis EDX dari sampel Ni(1)-HKUST-Mod

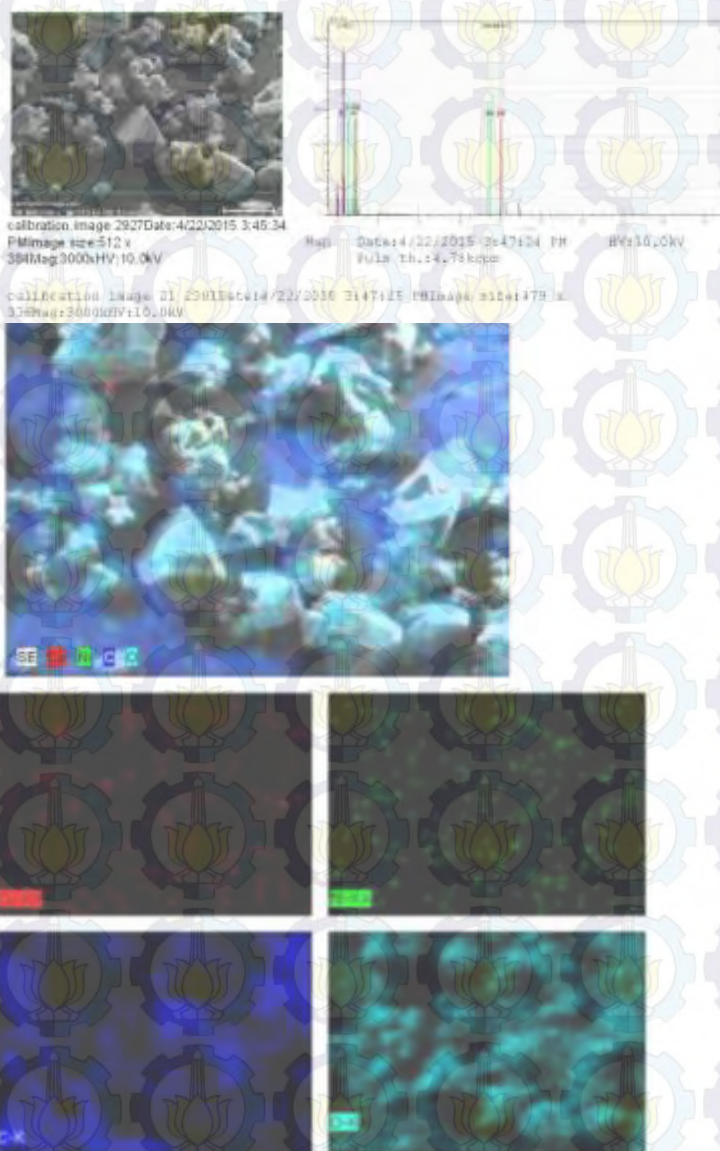




30. Hasil Analisis SEM dari sampel Ni(4)-HKUST-1

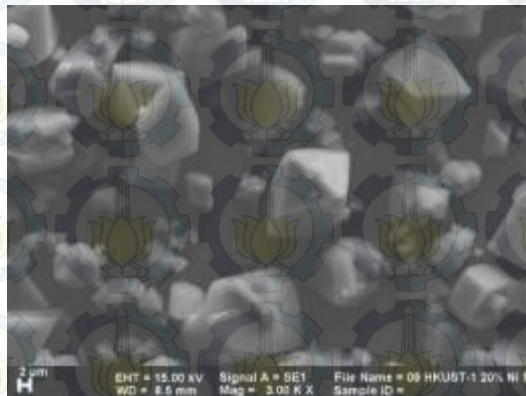


31. Hasil Analisis EDX dari sampel Ni(4)-HKUST-1

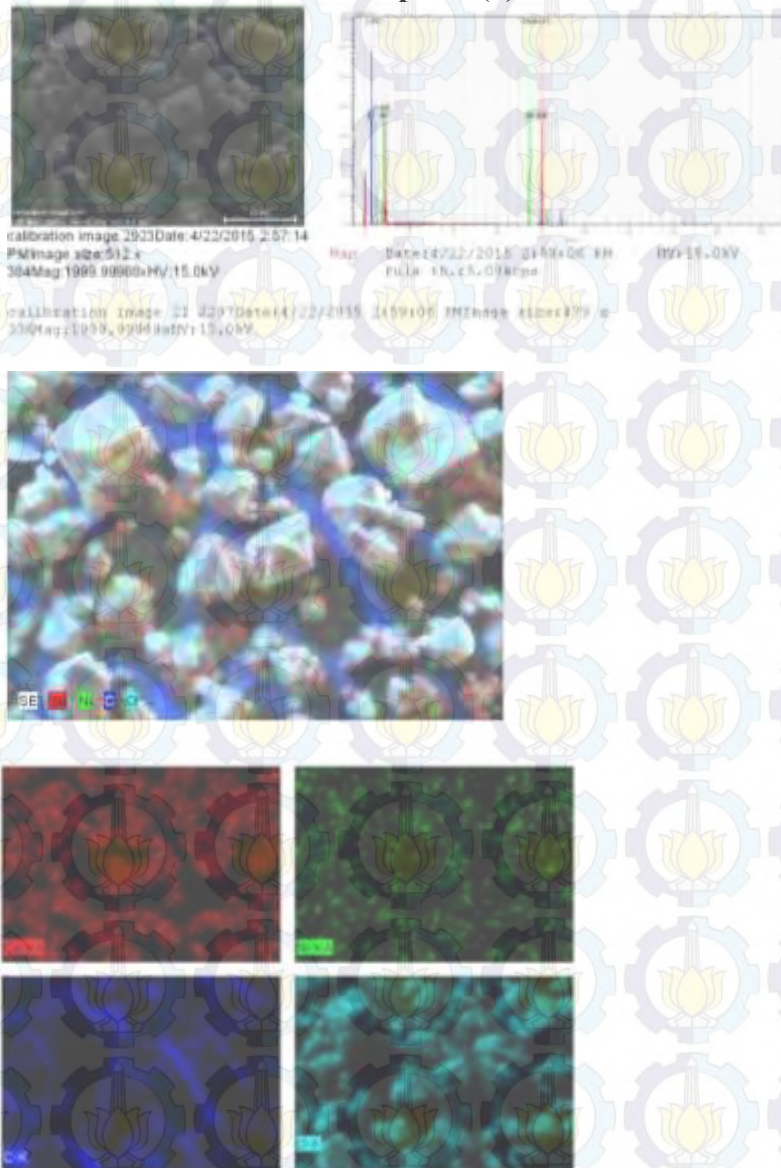




32. Hasil Analisis SEM dari sampel Ni(4)-HKUST-Mod

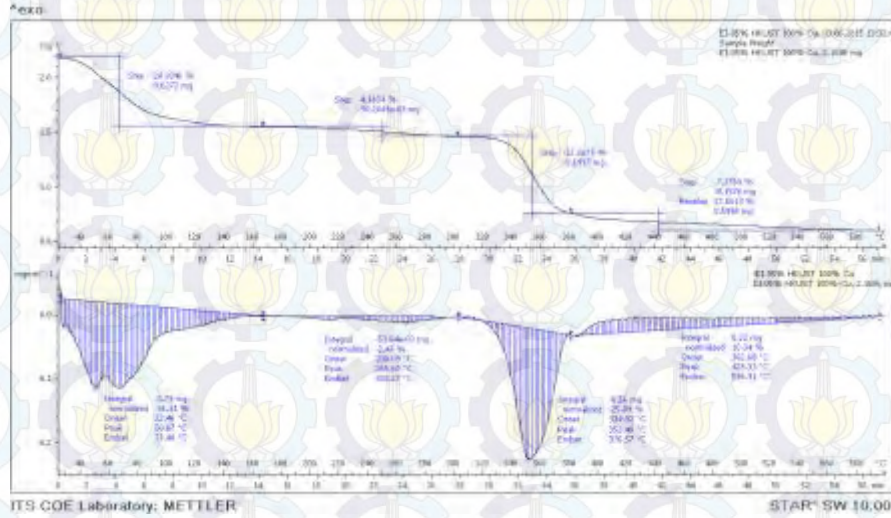


33. Hasil Analisis EDX dari sampel Ni(4)-HKUST-Mod

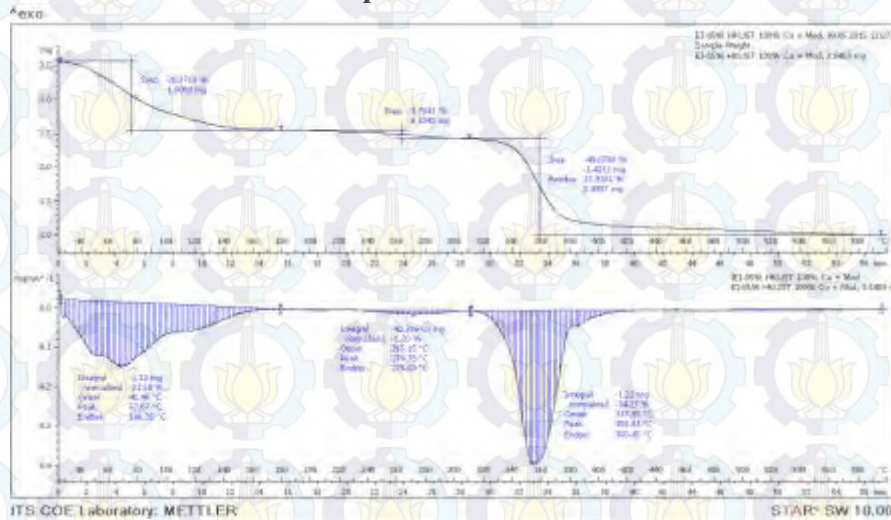




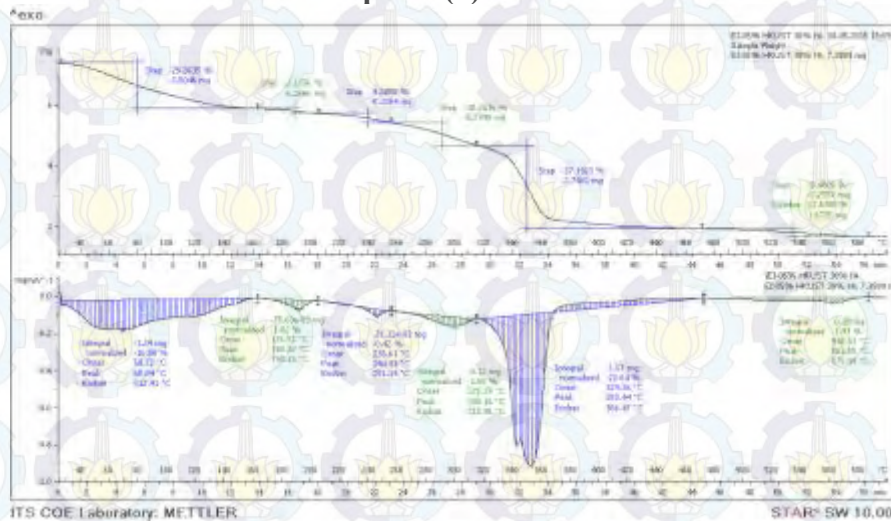
### 34. Kurva TGA dari sampel HKUST-1



### 35. Kurva TGA dari sampel HKUST-Mod

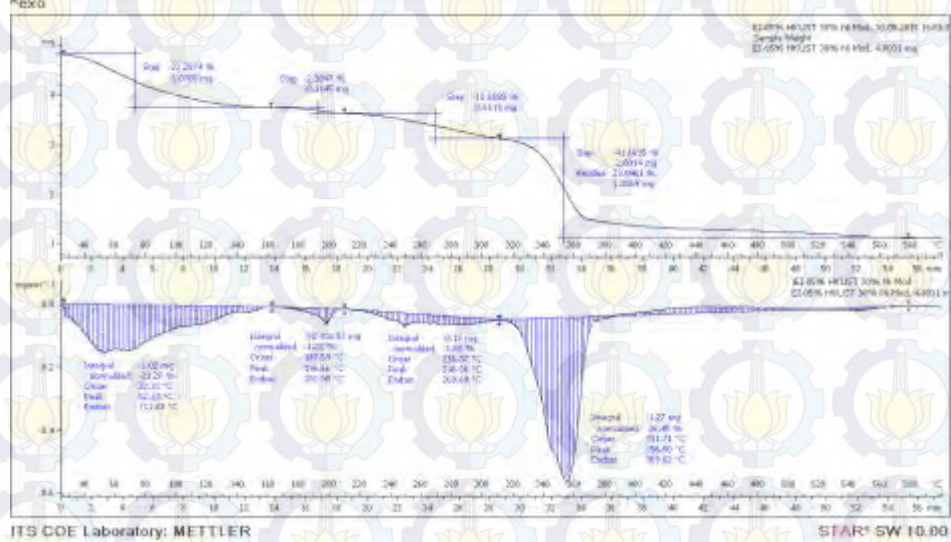


### 36. Kurva TGA dari sampel Ni(6)-HKUST-1





### 37. Kurva TGA dari sampel Ni(6)-HKUST -Mod



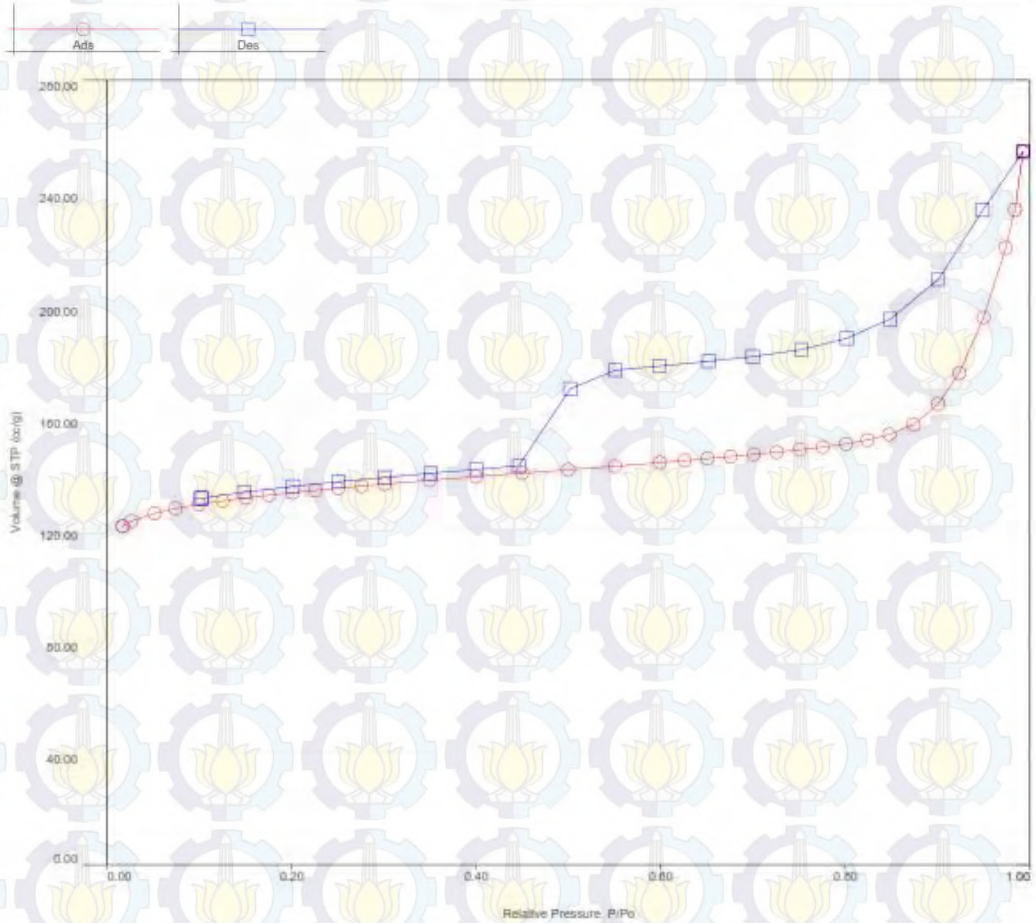


### 38. Grafik Isoterm linier BET dari sampel HKUST-1

<b>Analysis</b>	<b>Lab:</b> Energi ITS	<b>Date:</b> 2015/05/28	<b>Report</b>	<b>Lab:</b> Energi ITS	<b>Date:</b> 2015/05/30
<b>Operator:</b>	EI-0355 HKUST 100% Cu	<b>Filename:</b>	BET_iq_phisy_st.12015_05_28_11_52_13_01_EI-0355 HKUST 100% Cu.qps		
<b>Sample ID:</b>		<b>Comment:</b>			
<b>Sample Desc:</b>		<b>Instrument:</b>	Autosorb IQ Station 1	<b>Extended Info:</b>	Available
<b>Sample Weight:</b>	0.0817 g	<b>Final Outgas Temp.:</b>	300 °C	<b>CellType:</b>	9mm w/o rod
<b>Approx. Outgas Time:</b>	18.0 hrs	<b>Non-ideality:</b>	6.58e-05 1/mmHg	<b>VoidVol Remeasure:</b>	off
<b>Analysis gas:</b>	Nitrogen	<b>Bath temp.:</b>	77.35 K	<b>Warm Zone V:</b>	16.6281 cc
<b>Analysis Time:</b>	5.28 hr:min				
<b>Analysis Mode:</b>	Standard				
<b>VoidVol. Mode:</b>	He Measure	<b>Cold Zone V:</b>	2.54003 cc		

#### Isotherm : Linear

<b>Adsorbate</b>	<b>Thermal Transpiration:</b> on	<b>Data Reduction Parameters</b>	
	Nitrogen	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Molec. Wt.: 28.013	Temperature: 77.350K	Liquid Density: 0.806 g/cc
		Cross Section: 16.200 Å²	



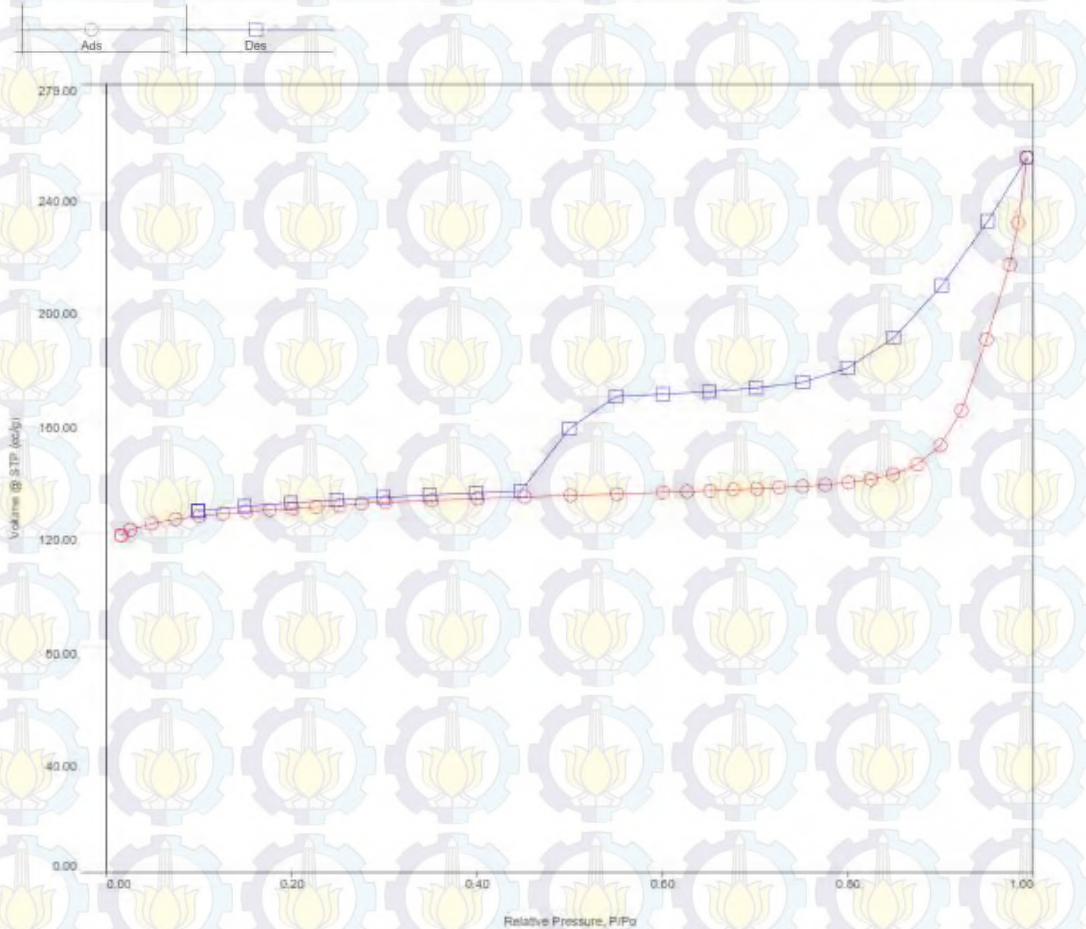


### 39. Grafik Isotherm linier BET dari sampel HKUST-Mod

<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:	Lab. Energi ITS	Operator:	Lab. Energi ITS
Sample ID:	EI-0355 HKUST 100%Cu+Mod	Filename:	BET_iq_phisy_st.12015_05_29_13_34_59_01_EI-0355 HKUST 100% Cu Mod.qps
Sample Desc:		Comment:	
Sample Weight:	0.0791 g	Instrument:	Autosorb IQ Station 1
Approx. Outgas Time:	29.2 hrs	Final Outgas Temp.:	300 °C
Analysis gas:	Nitrogen	Non-ideality:	6.58e-05 1/mmHg
Analysis Time:	6:00 hr:min	Bath temp.:	77.35 K
Analysis Mode:	Standard	Cold Zone V:	4.05927 cc
VoidVol. Mode:	He Measure		

**Isotherm : Linear**

<b>Adsorbate</b>	Thermal Transpiration: on	Data Reduction Parameters
	Nitrogen	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å
	Molec. Wt.: 28.013	Temperature: 77.350K
		Cross Section: 16.200 Å²
		Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
		Liquid Density: 0.806 g/cc





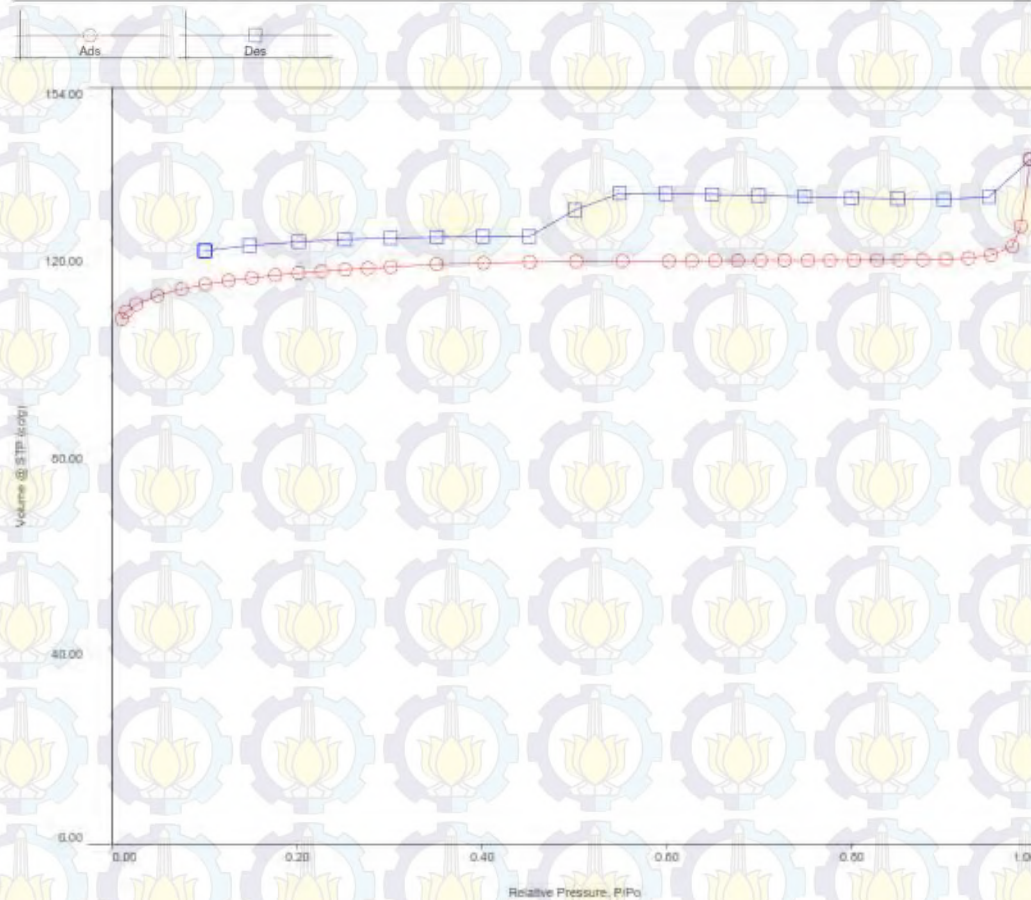
#### 40. Grafik Isoterm linier BET dari sampel Ni(1)-HKUST-1





#### 41. Grafik Isoterm linier BET dari sampel Ni(6)-HKUST-1

<b>Analysis</b>			<b>Report</b>		
Operator:	Lab. Energi ITS	Date:2015/07/02	Operator:	Lab. Energi ITS	Date:2015/07/03
Sample ID:	EI-0355 30% Ni	Filename:	BET_iq_phisy_sl12015_07_02_13_21_52_01_EI-0355 HKUST 30% Ni.qps		
Sample Desc:		Comment:			
Sample Weight:	0.0837 g	Instrument:	Autosorb iQ Station 1	Extended info:	Available
Approx. Outgas Time:	29.2 hrs	Final Outgas Temp.:	300 °C	CellType:	9mm w/o rod
Analysis gas:	Nitrogen	Non-ideality:	6.58e-05 1/mmHg	VoidVol Remeasure:	off
Analysis Time:	5:11 hr:min	Bath temp.:	77.35 K	Warm Zone V:	15.9946 cc
Analysis Mode:	Standard				
VoidVol. Mode:	He Measure	Cold Zone V:	3.19965 cc		
<b>Isotherm : Linear</b>					
<b>Data Reduction Parameters:</b>					
Adsorbate:	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D):	3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d):	4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature:	77.350K	Liquid Density:	0.806 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²		

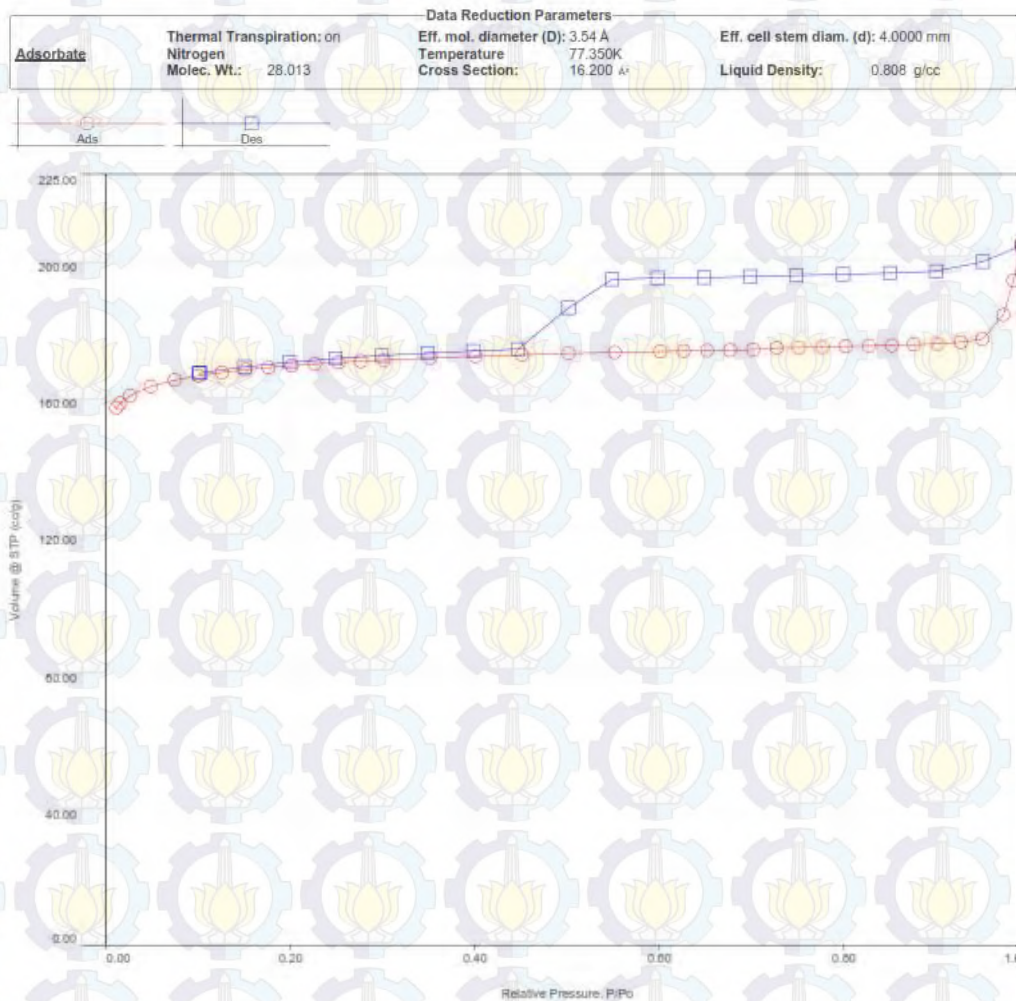




#### 42. Grafik Isoterm linier BET dari sampel Ni(6)-HKUST-Mod

<b>Analysis</b>	<b>Report</b>					
Operator:	Lab. Energi ITS	Date:	Operator:	Lab. Energi ITS	Date:	2015/06/26
Sample ID:	EI-0355 30% Ni Mod	Filename:	BET_iq_phisy_st.12015_06_25_15_16_58_01_EI-0355 30% Ni Mod_rescue.qps			
Sample Desc:		Comment:				
Sample Weight:	0.0667 g	Instrument:	Autosorb iQ Station 0			
Approx. Outgas Time:	3.726936767609137181000000000000000000e+171 hrs	Final Outgas Temp.: °C	Extended info:		Available	
Analysis gas:		Non-Ideality (Std/Warm):	5.58e-05 / 1.45053e+79 1/mmHg	CellType:	9mm w/o rod	
Analysis Time:	3:53 hr:min	Bath temp.:	273 K			
Analysis Mode:		Void/Vol Remeasure:		on		

Isotherm : Linear





#### 43. Kromatogram hasil analisis GC biodiesel dengan katalis HKUST-1



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal  
 Calib. Data Modified : 8/3/2015 11:59:20 AM  
 Multiplier : 3.0000  
 Dilution : 1.0000

Signal 1: FID1 A,

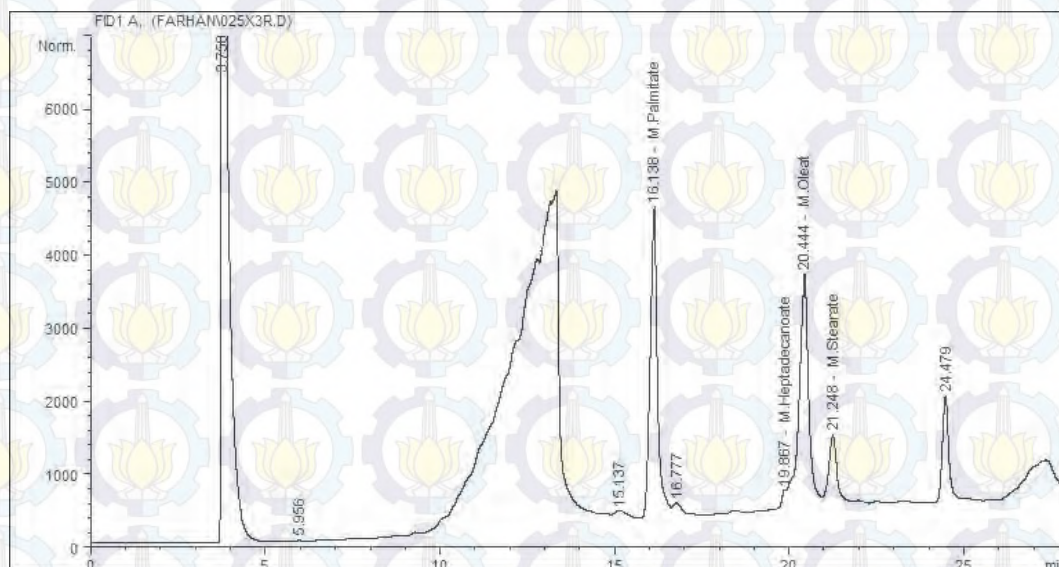
RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ (mg/L) ]	Grp	Name
5.091	-	-	-	-		M.Hexanoate
6.381	-	-	-	-		M.Octanoate
7.699	-	-	-	-		M.Nonanoate

9.901	-	-	-	-		M.Laurate
12.759	VV +	-	-	-		M.Myristate
16.138	PV +	6.32974e4	1.24853	2.37087e5		M.Palmitate
19.867	VV +	2487.53296	1.29875	9692.03527		M.Heptadecanoate
20.444	VV +	6.43455e4	3.18821e-1	6.15441e4		M.Oleat
20.840	-	-	-	-		M.Linoleat
21.248	VV +	1.76680e4	4.82357e-1	2.55668e4		M.Stearate
27.360	BV +	-	-	-		M.Arachidate
Totals :				3.33890e5		

\*\*\* End of Report \*\*\*



#### 44. Kromatogram Hasil analisis GC biodiesel dengan katalis Ni(5)-HKUST-Mod



RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [(mg/L)]	Grp	Name
5.091	-	-	-	-	-	M.Hexanoate
6.381	-	-	-	-	-	M.Octanoate
7.699	-	-	-	-	-	M.Nonanoate
9.834	VV +	749.71503	1.77462	3991.37956	-	M.Laurate
12.712	FB +	606.87494	1.53638	2797.11001	-	M.Myristate
16.016	FB +	1.26733e4	1.26604	4.81347e4	-	M.Palmitate
19.813	VV +	1114.57837	1.30029	4347.81011	-	M.Heptadecanoate
<hr/>						
20.293	VV +	1.42346e4	3.16880e-1	1.35320e4	-	M.Oleat
21.122	VV +	5238.79980	4.80340e-1	7549.21479	-	M.Stearate
25.955	VV +	213.55392	1.20297	770.69807	-	M.Arachidate
Totals :				8.11229e4		

\*\*\* End of Report \*\*\*



## BIODATA PENULIS



Penulis mempunyai nama lengkap Farhan Fikri Safii, dilahirkan di Malang, 07 Februari 1992, merupakan anak ketiga dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SD Negeri 1 Karang Anyar Malang (2003), SLTP Negeri 1 Poncokusumo Malang (2006), dan SMA Negeri 1 Tumpang Malang (2009). Pada Tahun 2009, penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA-Unesa melalui jalur PMDK dan terdaftar dengan NRP. 093234002. Penulis mengambil bidang minat Kimia Organik dibawah bimbingan ibu Mitarlis, S.Pd., M.Si. dengan skripsi berjudul “Pemanfaatan Limbah Padat Proses Pembuatan Furfural Dari Sekam Padi Sebagai Arang Aktif” (2009-2013).

Penulis pernah menjadi anggota organisasi IKAHIMKI (Ikatan Mahasiswa Kimia Indonesia) Bapewil 4 dan Staf Departemen Humas BEM Jurusan Kimia selama menempuh kuliah di Universitas Negeri Surabaya. Selanjutnya, penulis diterima di Program Pascasarjana Jurusan Kimia, FMIPA-ITS dengan beasiswa dari DIKTI melalui Program BPP-DN dan terdaftar dengan NRP 1413 201 015. Penulis mengambil bidang minat Kimia Anorganik dibawah bimbingan Dra. Ratna Edianti, M.S., Ph.D. Penulis dapat dihubungi melalui [f.fikrisafii@gmail.com](mailto:f.fikrisafii@gmail.com)